

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA METODOLOGIA
PARA DETERMINAR A DENSIDADE API EM DESTILADOS
DE PETRÓLEOS OBTIDOS A PARTIR DE
UNIDADES DE DESTILAÇÃO MANUAL E AUTOMÁTICA**

**Development of a new methodology to determine the API gravity in petroleum
distillates obtained from manual and automatic distillation units**

Luciana Fernanda Rangel de Jesus

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2018**

Luciana Fernanda Rangel de Jesus

**DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA METODOLOGIA
PARA DETERMINAR A DENSIDADE API EM DESTILADOS
DE PETRÓLEOS OBTIDOS A PARTIR DE
UNIDADES DE DESTILAÇÃO MANUAL E AUTOMÁTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

**VITÓRIA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

J58d Jesus, Luciana Fernanda Rangel de, 1987-
Desenvolvimento de uma nova metodologia para determinar a densidade API em destilados de petróleo obtidos a partir de unidades de destilação manual e automática / Luciana Fernanda Rangel de Jesus. – 2018.
93 f. : il.

Orientador: Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Destilação. 2. Petróleo - Derivados - Análise. 3. Espectroscopia de infravermelho. 4. Quimiometria. 5. Ponto de ebulição verdadeiro. I. Castro, Eustáquio Vinicius Ribeiro de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

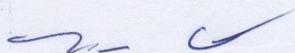
CDU: 54

Desenvolvimento de uma nova metodologia para determinar a
densidade API em destilados de petróleo obtidos a partir de unidades
de destilação manual e automática

Luciana Fernanda Rangel de Jesus

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de
Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial
para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

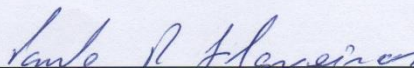
Aprovada em 28/03/2018 por:



Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES
Orientador



Profa. Dra. Julia Tristão do Carmo Rocha
Centro Universitário do Espírito Santo/UNESC
Examinadora Externa



Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES
Examinador Interno

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, março de 2018

Dedico este trabalho aos meus pais, Jozival e Irany, por todo amor e incentivo
nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida!

Aos meus Pais, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos de vida, pelo incentivo aos meus estudos, por acreditaram que eu pudesse vencer mais essa etapa.

Aos meus irmãos e família por estarem sempre presentes, em especial, pela alegria dos meus sobrinhos que renovam minhas energias.

Ao Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro pela orientação, confiança e oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

A banca, por aceitarem o convite.

A equipe do NCQP/LabPetro pelos ensinamentos, suporte e convivência. Em especial aos funcionários, Roberta e Ivo, e aos estagiários do Laboratório de Destilação que me acolheram e ajudaram a realizar as destilações para a pesquisa.

Ao grupo de Quimiometria, em especial ao Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras pela disponibilidade e suas sugestões ao longo do trabalho.

Ao PPGQUI/UFES pela oportunidade e aos professores pela dedicação nas disciplinas as quais foram fundamentais para a pesquisa.

A CAPES pelo financiamento.

Ao CENPES/PETROBRAS pelas informações para a pesquisa.

Aos meus amigos e colegas mestrandos e doutorandos pela convivência.

Aos amigos, que me incentivaram e ofereceram apoio nos momentos críticos.

A todos que contribuíram de alguma maneira em minha formação pessoal e profissional.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Tereza de Calcutá

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da destilação de petróleo bruto.....	20
Figura 2. Curva de destilação obtida pelo método PEV.....	28
Figura 3. Interdisciplinaridade da Quimiometria.....	31
Figura 4. Ilustração Matriz X de dados.....	32
Figura 5. Principais bandas de absorção dos hidrocarbonetos em um espectro NIR típico de derivados de petróleos.....	34
Figura 6. Principais bandas de absorção dos hidrocarbonetos em um espectro MIR típico de derivados de petróleos.....	36
Figura 7. Análise de componentes principais.....	38
Figura 8. Princípio da PLS 1.....	39
Figura 9. Representação geométrica da propriedade de ortogonalidade do NAS..	43
Figura 10. Esquema das etapas do trabalho.....	49
Figura 11. Ilustração vidrarias unidade de destilação.....	50
Figura 12. Curvas PEV das destilações dos Petróleo (a) A e (b) B na unidade manual 1 e automática.....	56
Figura 13. Curvas de PEV das destilações do Petróleo A.....	62
Figura 14. Curvas de PEV das destilações do Petróleo B.....	63
Figura 15. Curvas de PEV das destilações do Petróleo C.....	65
Figura 16. Espectros de infravermelho próximo das 142 amostras de derivados de petróleos do modelo.....	70
Figura 17. Gráfico de Scores das duas primeiras LVs PLS MIR (dados centrados na média).....	71
Figura 18. Gráfico de Scores das duas primeiras LVs PLS MIR (dados centrados	

na média) sem a amostra 33.....	71
Figura 19. Gráfico de correlação da primeira validação do modelo PLS NIR com 10 LVs.....	72
Figura 20. Valor de <i>Leverage</i> em relação ao Erro Residual.....	73
Figura 21. Gráfico de correlação do modelo otimizado PLS NIR com 6 LVs.....	74
Figura 22. Gráfico da densidade de referência pelo erro residual absoluto das amostras do modelo otimizado PLS NIR com 6 LVs.....	75
Figura 23. Espectros originais de infravermelho médio das 144 amostras de derivados de petróleo.....	77
Figura 24. Gráfico de Scores das duas primeiras LVs PLS MIR (dados centrados na média).....	77
Figura 25. Gráfico de correlação da primeira validação do modelo PLS NIR com 10 LVs.....	78
Figura 26. Erro Residual Absoluto em relação ao valor de <i>Leverage</i>	79
Figura 27. Gráfico da densidade de referência pelo erro residual absoluto das amostras do modelo otimizado PLS MIR com 10 LVs.....	80
Figura 28. Gráfico de correlação do modelo otimizado PLS MIR com 8 LVs.....	81
Figura 29. Gráfico da densidade de referência pelo erro residual absoluto das amostras do modelo otimizado PLS MIR com 8 LVs.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quadro com Processos Unitário Comuns no refino do petróleo.....	22
Tabela 2. Composição elementar geral do Petróleo.....	23
Tabela 3. Classificação pela composição química.....	24
Tabela 4. Pontos de Corte das Frações de Destilados.....	27
Tabela 5. Algumas frações de petróleo produzidas por colunas de destilação.....	29
Tabela 6. Valores de reprodutibilidade entre unidades de destilação com mesmo petróleo.....	58
Tabela 7. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest1 e Automática do Petróleo A.....	59
Tabela 8. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest1 e Automática do Petróleo B.....	60
Tabela 9. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest2 e Automática do Petróleo A	62
Tabela 10. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest2 e Automática do Petróleo B	64
Tabela 11 Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest2 e Automática do Petróleo C	66
Tabela 12. Amostras utilizadas nos modelos PLS desenvolvidos	69
Tabela 13. Resultados dos modelos PLS	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AET - Temperatura Equivalente Atmosférica, do inglês, *Atmospheric Equivalent Temperature*

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API - Instituto Americano de Petróleo, do inglês, *American Petroleum Institute*

ASTM - Sociedade Americana de Materiais e Testes, do inglês, *American Society for Testing and Materials*

BSW - Teor de Água e Sedimentos, do inglês, *Bottom Sediments Water*

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

EUA - Estados Unidos da América

FTIR-ATR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada, do inglês, *Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance*

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

IV – Infravermelho

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises do Petróleo

LVs – Variáveis Latentes, do inglês, *Latent Variables*

MIR – Infravermelho Médio, do inglês, *Mid Infrared*

MSC - Correção do Espalhamento Multiplicativo, do inglês, *Multiple Scatter Correction*

NAS - Sinal Analítico Líquido, do inglês, *Net Analyte Signal*

NIPALS - Interação não linear por mínimos quadrados parciais

NIR – Infravermelho Próximo, do inglês, *Near Infrared*

PC – Componentes Principais, do inglês, *Principal Components*

PCA – Análise de Componentes Principais, do inglês, *Principal Components Analysis*

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S. A.

PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro, do inglês, *True Boiling Point* (TBP)

PLS – Mínimos Quadrados Parciais, do inglês *Partial least squares*

R_c^2 - Coeficiente de determinação para calibração

R_{cv}^2 - Coeficiente de determinação para validação cruzada

R_p^2 - Coeficiente de determinação para previsão

RMSE – Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio, do inglês, *Root mean Squares*

RMSEC - Raiz Quadrada do Erro quadrático Médio de Calibração

RMSECV – Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada

RMSEP - Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Previsão

SDV - desvio padrão dos erros de validação, do inglês, *Standard Deviation of Validation*

SimDis – Destilação Simulada

SNV – Variação Normal Padrão, do inglês, *Standard Normal Variate*

SVD - Decomposição em valores singulares, do inglês, *Single Value Decomposition*

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

RESUMO

A densidade é uma das propriedades físico-químicas mais importantes na caracterização do petróleo e seus derivados, estando diretamente relacionada à construção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) a qual é utilizada como um dos parâmetros no estabelecimento do preço de mercado dos produtos processados do petróleo. Na prática, a curva PEV de um petróleo é obtida pelo processo de destilação laboratorial, atualmente em processos totalmente automatizados, no qual as várias frações coletadas são caracterizadas por métodos padrões primários. No entanto, as unidades de destilação laboratoriais automatizadas nem sempre são as mais adequadas para se realizar pesquisas, pois, não permitem interferência no sistema durante o processo de destilação, assim como inviabilizam anexar componentes como vidrarias e instrumentos em suas conexões para estudar determinados efeitos do processo para seu aprimoramento, por serem essas unidades calibradas pelos fabricantes e certificadas por agências reguladoras. Neste contexto, foi avaliado nesse trabalho uma nova metodologia para estimar a densidade API com a utilização da associação de amostras de frações obtidas por destilações laboratoriais em unidade manual e automática, baseadas nas ASTM D 2892, visando a futura implantação de um sistema *in loco* de leitura online de densidade durante a destilação. Primeiramente, realizou-se as destilações nas unidades manuais para verificar seu comportamento através de curvas PEV de referências obtidas por destilação automática dos mesmos petróleos. Posteriormente, desenvolveu-se modelos de calibração multivariada utilizando-se o método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) através dos dados dos espectros de infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) das amostras. A partir desses modelos testou-se a viabilidade de estimar a densidade API das amostras de frações obtidas na unidade de destilação manual por meio de um banco de dados de amostras previamente coletadas em unidade automática. Isso contribui para diminuir o número de destilações necessárias para realizar a calibração reduzindo-se gastos com reagentes, assim como dá maior confiabilidade aos resultados por utilizar dados de unidade automática certificada. Os modelos de calibração multivariada desenvolvidos para os conjuntos de amostras para ambas as técnicas de infravermelho apresentaram resultados que atendem especificações utilizadas na indústria do petróleo.

Palavras-chave: Densidade API. Derivados de Petróleo. Ponto de Ebulição Verdadeiro. PLS. Espectroscopia de Infravermelho. Destilação.

ABSTRACT

Density is one of the most important physical-chemical properties regarding the characterization of petroleum and its derivatives. Tightly related to this property, the True Boiling Point (TBP) curve is applied as one of the parameters for economic purposes, such as price assessment. Nowadays, the TBP curve is generally obtained through automatic distillation in laboratorial scale, in which multiple distillation fractions of the process are characterized through primary methods. In certain cases, this automatic system are not the best option to process, once those automatic units do not allow interruptions during the distillation, as well as not coupling glassware and other instruments for evaluation and optimization of the process. In this context, a new methodology was performed in this work to evaluate the association of samples of fractions obtained through manual and automatic laboratorial distillation, based on ASTM D 2892, to estimate the API gravity. In order to give data to support a future implementation of an *in loco* density online reading system during distillation. Firstly, it was performed distillations in the manual units to verify their behavior through references TBP curves obtained by automatic distillation of the same crude oils. Subsequently, models based on Near-infrared and Mid-infrared Spectroscopy (NIR and MIR) data was developed by using Partial Least Squares Regression (PLS Regression) in order to test the viability of estimating the API gravity of the samples of fractions from manual distillation through a database of samples previously obtained from automatic distillation. Hence, aiming a small number of distillations necessary for calibration, thus diminishing the usage of reagents, as well as increasing the results reliability by using data from a certified automatic unit. The models of the multivariate calibration developed for the group of samples for both techniques of infrared showed satisfactory results accords of specifications applied in the petroleum industry.

Keyword: API Gravity. Petroleum Derivatives. True Boiling Point. PLS Regression. Infrared Spectroscopy. Distillation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Petróleo	19
1.2. Composição do Petróleo	22
1.3. Caracterização do Petróleo e Frações	25
1.4. Quimiometria	30
1.4.1. Reconhecimento de Padrões	36
1.4.2. Calibração Multivariada	38
1.4.3. Construção dos modelos de calibração.....	40
1.4.4. Validação.....	41
2. OBJETIVOS	48
2.1. Geral.....	48
2.2. Específicos	48
3. METODOLOGIA	49
3.1. Procedimento de Destilação.....	49
3.2. Amostras para os modelos de calibração.....	52
3.3. Densidade API	52
3.4. Espectrometria no Infravermelho	53
3.5. Desenvolvimento dos Modelos.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1. Comparação dos resultados das destilações nas unidades manuais e automática do LabPetro	55
4.1.1. Unidade de destilação manual 1 em relação a unidade automática	55
4.1.2. Unidade de destilação manual 2 em relação a unidade automática	60

4.2. Calibração Multivariada: Associação de amostras	68
4.2.1. Modelo PLS com dados dos espectros NIR	69
4.2.2. Modelo PLS com dados dos espectros MIR	76
4.2.3. Avaliação entre os modelos PLS NIR e MIR	83
5. CONCLUSÕES.....	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma matéria-prima de fundamental importância para sociedade, sendo empregado como principal fonte para produção de energia para a indústria, aquecimento e transporte (RIAZI, 2005).

A destilação é o principal processo de engenharia utilizado para obtenção dos derivados do petróleo, o que normalmente é feito nas refinarias em torres de destilação, sendo seus ajustes realizados por meio de informações obtidas por destilações em ambiente laboratorial, muitos dos quais relacionados aos valores de densidade das frações obtidas. Dessa forma, a densidade é uma das propriedades físico-químicas mais importantes na caracterização do petróleo e seus derivados, uma vez que está diretamente relacionada à construção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), a qual fornece valiosas informações das características do óleo cru que auxiliam na decisão da melhor rota de processamento do óleo nas refinarias. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) utiliza os dados da curva de PEV como um dos parâmetros para estabelecer o valor de mercado do óleo, curvas essas obtidas pelo procedimento das normas da Sociedade Americana de Materiais e Testes (*American Society for Testing and Materials*) ASTM D 2892 e ASTM D 5236 para destilação de petróleo.

Com o objetivo de melhorar os estudos sobre as propriedades dos derivados do petróleo e a curva de PEV, têm havido a necessidade de incluir equipamentos, como vidrarias e instrumentos, no processo de destilação laboratorial. No entanto, a maioria dessas unidades de destilação são automáticas não permitindo, portanto, tais adaptações e intervenções no processo, devido a sua calibração pelos fabricantes e certificações (caso do Brasil, pela ANP).

Alguns grupos de pesquisa do LabPetro utilizam unidades de destilação laboratorial manual para desenvolver seus trabalhos, sendo uma alternativa a utilização da unidade laboratorial automática com o objetivo de atender as essas necessidades de pesquisa pela possibilidade de realizar pequenas alterações no sistema, como por exemplo, as alterações realizadas por Chimin e colaboradores (2016), que desenvolveu um método para monitorar a liberação de cloreto durante a destilação e Lima (2017) que em sua dissertação realizou o desenvolvimento de uma metodologia

para quantificação online do CO₂ liberado no processo de destilação de petróleo por meio de microcromatografia gasosa.

Neste contexto, na primeira parte deste trabalho realizou-se a análise das destilações de petróleos nas duas unidades manuais do LabPetro a partir de suas curvas de PEV, comparando-as com as curvas de referência dos mesmos petróleos realizados em unidade automática com o objetivo de verificar a operacionalidade dessas unidades de acordo com a norma ASTM D 2892. Adquirindo-se assim, dados para serem utilizados no desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada associados a espectroscopia de infravermelho.

A espectroscopia é uma alternativa adotada em muitas pesquisas na área de petróleo (ABBAS et al., 2012; AL-GHOUTI et al., 2010; BAIRD; OJA, 2016; CHUNG et al., 2000; CRAMER et al., 2009; DUARTE et al., 2016; FERRÃO et al., 2010; FILGUEIRAS; ALVES; POPPI, 2014; FILGUEIRAS et al., 2014b; PASQUINI; BUENO, 2007; PORTELA et al., 2016; ROCHA et al., 2015; SANTOS et al., 2007; SOARES et al., 2009), com o propósito de diminuir a quantidade de análises por métodos padrões primários que geralmente são realizados através de exaustivas análises laboratoriais, utilizando solventes para preparo das amostras e equipamentos específicos para cada propriedade a ser analisada (KHANMOHAMMADI; GARMARUDI; GUARDIA, 2012). A utilização da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) para análise de amostras de petróleo decorre do fato dos espectros de infravermelho NIR e MIR serem capazes de mostrar bandas de alta intensidade das principais funções químicas dos constituintes dos hidrocarbonetos (CHUNG, 2007; HANNISDAL et al., 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), permitindo assim a estimação de determinadas propriedades físico-químicas, como a densidade.

Nesse cenário, na segunda parte deste trabalho, foram desenvolvidos os modelos de calibração multivariada, utilizando-se o método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) a partir dos dados dos espectros de infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR) das amostras de destilados de petróleos obtidas na unidade de destilação manual para testar a viabilidade de estimar a densidade API dessas amostras, por meio de uma nova metodologia. Essa metodologia consistiu em associar essas amostras com dados de amostras da unidade automática previamente coletadas e caracterizadas para desenvolver os modelos, visando a partir desses

modelos dar base a futura implantação de um sistema in loco de leitura online de densidade durante a destilação.

Essa metodologia também tem o propósito de contribuir para redução da quantidade de destilações para se obter número suficiente de amostras para desenvolver os modelos de calibração, para diminuir os gastos com matéria prima e reagentes para realizar a caracterização de novas amostras, além de dar mais confiabilidade aos resultados por utilizar dados de unidades certificadas.

Nesse sentido, no artigo de revisão de Baird e Oja (2016) também foi possível verificar uma boa representatividade dos trabalhos na área de petróleo envolvendo a calibração multivariada, contabilizou-se a citação de 341 artigos relacionados a essas pesquisas, sendo 95 (noventa e cinco) trabalhos relacionados à determinação de algum tipo de padrão de densidade e apenas 11 (onze) para densidade API. Contudo, vale destacar que poucos trabalhos na literatura fazem referência à curva de PEV pelas normas de destilação ASTM D 2892 e ASTM D 5236 para prever propriedades utilizando calibração multivariada, além do que, geralmente, os trabalhos utilizam apenas um determinado derivado do petróleo para análise (PASQUINI; BUENO, 2007; ROCHA et al., 2015), e neste trabalho será considerado todos os destilados ao longo da curva de PEV.

Este trabalho está estruturado em seis títulos. No primeiro é apresentado essa introdução sobre o conteúdo desenvolvido no trabalho com um breve referencial teórico sobre a composição do petróleo e caracterização de seus derivados; e também alguns fundamentos da análise multivariada de dados com enfoque na necessidade da validação dos modelos de calibração. No segundo título são apresentados os objetivos do trabalho. No terceiro título são descritas as metodologias e procedimentos adotados para aquisição de dados. O quarto título “RESULTADOS E DISCUSSÕES” foi dividido em dois subtítulos, o primeiro para apresentar os resultados das curvas de PEV obtidas das destilações, sendo parte da fonte de dados para o desenvolvimento do segundo subtítulo que apresenta os modelos de calibração multivariada desenvolvidos. No quinto título são expostas as conclusões encontradas. No sexto título é apresentado as referências que fundamentaram o desenvolvimento desse trabalho.

1.1. Petróleo

A palavra petróleo é derivada das palavras latinas *petra* e *oleum*, que significam literalmente "óleo de pedra". Do ponto de vista químico, o petróleo é uma mistura muito complexa de compostos de hidrocarbonetos, geralmente contendo compostos com pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como compostos com traços de metais (SPEIGHT, 2006).

Acredita-se que o petróleo tenha se originado a partir de plantas e animais aquáticos através de conversão desses compostos orgânicos em hidrocarbonetos. Estes animais e plantas sob condições aquáticas devem ter convertido os compostos inorgânicos dissolvidos em água (tais como o dióxido de carbono) para compostos orgânicos através da energia fornecida pelo sol (RIAZI, 2005). Essa mistura rica em hidrocarbonetos se acumularam em reservatórios subterrâneos nas rochas sedimentares sob a forma de gases, líquidos, semissólidos ou sólidos (SPEIGHT, 2006). O petróleo pode variar na sua cor, odor e suas propriedades físico-químicas em decorrência do processo de sua formação, da localização, da idade do campo, e da profundidade de extração (SPEIGHT, 2002).

Embora o petróleo seja conhecido há muitos séculos, o primeiro poço produtor de petróleo foi descoberto em 1859 pelo Coronel Edwin Laurentine Drake no estado da Pensilvânia, EUA, e que marcou o nascimento da tecnologia de petróleo com o desenvolvimento dos processos de refino (RIAZI, 2005). Na época, descobriu-se que o petróleo podia ser destilado para remover produtos do óleo cru, que substituíam com grande margem de lucro o querosene obtido a partir do carvão e óleo de baleia, utilizados para iluminação. Posteriormente, outros derivados retirados do processo de destilação, até então sem valor comercial, foram incorporados ao mercado com a invenção dos motores a gasolina e a diesel (THOMAS, 2004).

A indústria do petróleo pode ser dividida em dois grandes grupos: produtores a montante (exploração, desenvolvimento e produção de petróleo bruto ou gás) e a jusante transportadores (caminhão e navios petroleiros), refinarias, varejistas e consumidores. O óleo cru tem várias aplicações na indústria na forma de seus derivados. Dessa forma, o óleo precisa ser "quebrado" em partes e refinado antes de ser usado em um material sólido, como plásticos e espumas, ou como combustíveis

fósseis de petróleo, como no caso de automóveis e motores de avião. Uma refinaria de petróleo é uma planta de processo industrial em que o óleo cru extraído do campo é processado em produtos úteis para o mercado (VISWANATHAN, 2017).

O processo de refino evoluiu de destilação em batelada simples no final do século XIX aos processos complexos de hoje através de modernas refinarias. Processos de refino podem ser comumente divididos em três tipos principais: (1) a separação, (2) conversão e (3) tratamento. A separação é um processo físico onde os compostos são separados por meio de técnicas diferentes. O mais importante processo de separação é a destilação que ocorre em uma coluna de destilação. Os compostos são separados com base na diferença em seus pontos de ebulição, na Figura 1 é apresentado um esquema de torre de destilação.

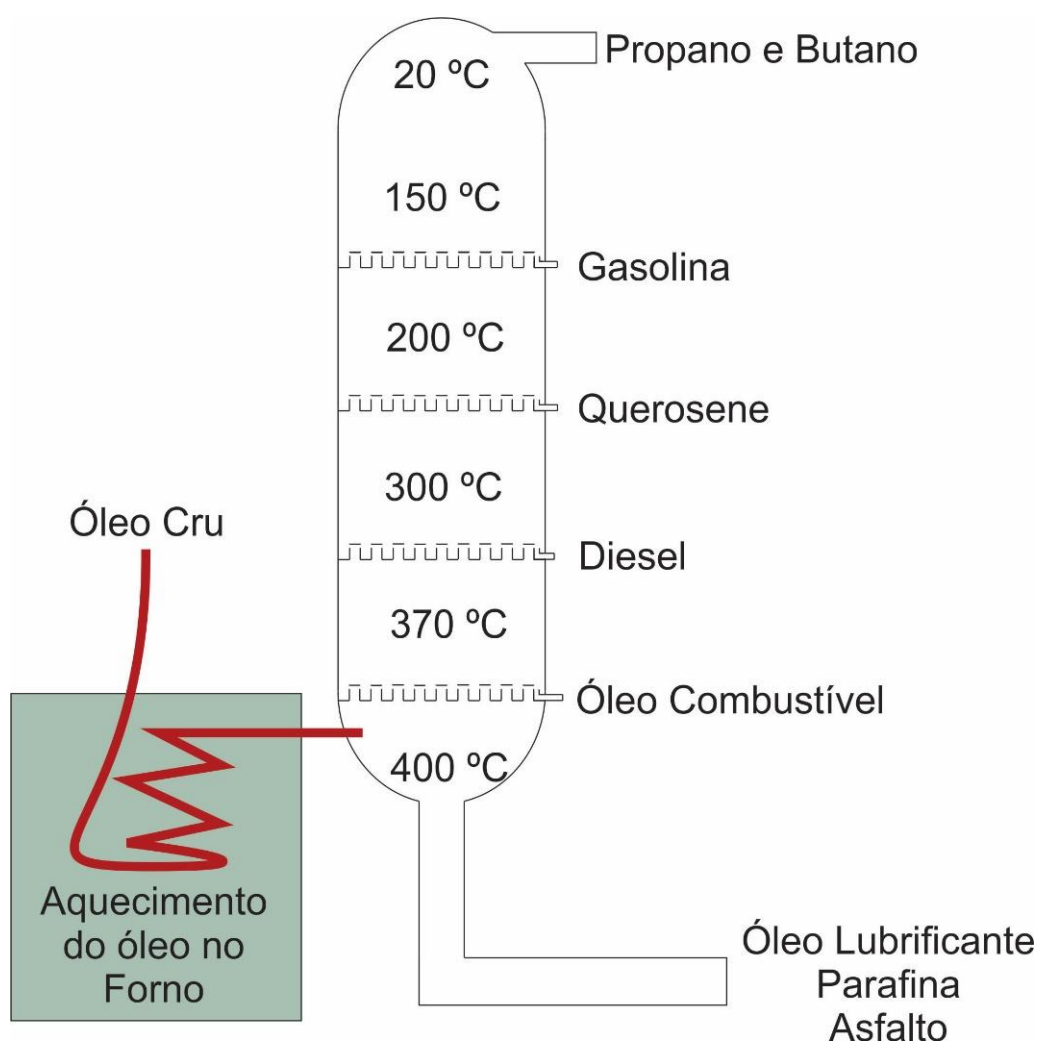


Figura 1. Esquema da destilação de petróleo bruto

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Outros processos físicos de separação são a absorção, a remoção e a extração. Por exemplo, em uma fábrica de gás de uma refinaria que produz gases leves, os hidrocarbonetos pesados (C5 e mais pesado) na mistura de gás são separados por meio de sua absorção por um solvente de petróleo líquido (RIAZI, 2005). O solvente é então regenerado em uma unidade de extração. O processo de conversão consiste em alterações químicas que ocorrem com hidrocarbonetos em reatores, a finalidade de tais reações são para converter compostos de hidrocarbonetos a partir de um tipo para outro.

Uma das reações mais relevantes nas modernas refinarias é o craqueamento em que os hidrocarbonetos pesados são convertidos em hidrocarbonetos mais leves e mais valiosos. O craqueamento catalítico e o craqueamento térmico são normalmente utilizados para este fim. Outros tipos de reações tais como a isomerização ou alquilação são usadas para produzir alto número de octanagem da gasolina (VISWANATHAN, 2017). Além desses, têm-se o processo de tratamento que consiste na purificação de uma variedade de fluxos de produtos que são realizados através de processos tais como dessulfuração ou de tratamento com ácido de frações de petróleo para remover as impurezas do produto ou para estabilizá-lo (RIAZI, 2005).

Logo, observa-se que a tecnologia de processamento envolve uma variedade de etapas importantes, e cada etapa converte uma molécula básica em moléculas de maior valor agregado por adição, craqueamento ou remoção de elementos, e assim por diante. Por menor que seja o processo ou etapa no refino, todas as que são realizadas visam a melhoria na eficiência do refino podendo representar uma significativa economia ou um aumento da produtividade. Essas etapas estão resumidas na Tabela 1 (VISWANATHAN, 2017).

Tabela 1. Quadro com Processos Unitário Comuns no refino do petróleo

Processo Unitário	Função
Destilação Atmosférica	Destilação de óleo cru em frações
Destilação a Vácuo	Destilação do resíduo de fundo da destilação atmosférica
Hidrotratamento	Dessulfuração da nafta petroquímica após a destilação antes da reforma catalítica
Reforma Catalítica	Reformar parafinas para aromáticos, olefinas, hidrocarbonetos cíclicos que possuem número de octano maior
Hidrocraqueamento	Quebrar frações pesadas em leves, em produtos de maior valor
Alquilação	Produzir componentes com número de octano maior pelo aumento das ramificações ou alquilação
Dimerização	Moléculas pequenas de olefinas de baixo número de octano são convertidas para moléculas maior número de octano pela dimerização de olefinas menores
Isomerização	Os alcanos normais de cadeia linear com um número de octanas mais baixo são isomerizados para alcano de cadeia ramificada com um número de octanas mais elevado

Fonte: Viswanathan (2017).

Nota: Texto traduzido pela autora.

1.2. Composição do Petróleo

O petróleo consiste principalmente em uma mistura de hidrocarbonetos, com vestígios de vários compostos nitrogenados e sulfurosos. Segundo Viswanathan (2017), a parte gasosa do petróleo gasoso consiste de hidrocarbonetos mais leves com um teor de metano abundante e é denominado Gás Natural. A parte líquida não só consiste em hidrocarbonetos líquidos, mas inclui gases dissolvidos, ceras (hidrocarbonetos sólidos) e materiais betuminosos. A parte sólida consiste em hidrocarbonetos mais pesados, e este é betuminoso. O material é geralmente referido como betume ou asfalto. Juntamente com estes, o petróleo também contém quantidades menores de níquel, vanádio e outros elementos (VIEIRA et al., 2015).

A composição elementar do petróleo refere-se à mistura específica de elementos químicos que constituem o petróleo, a quantidade percentual destes elementos está relacionada com a natureza (distribuição local da vida vegetal, animal e marinha) e a mistura (diferentes pressões, temperatura e tempo de processo) do material orgânico que gerou os hidrocarbonetos (SPEIGHT, 2006). Na Tabela 2, pode-se observar a composição elementar geral do Petróleo.

Tabela 2. Composição elementar geral do Petróleo

Elemento	Composição Percentual*
Carbono	83,0-87,0
Hidrogênio	10,0-14,0
Nitrogênio	0,1-2,0
Enxofre	0,05-6,0
Oxigênio	0,05-1,5

Fonte: Viswanathan (2017).

Nota: *Petróleo também contém traços de níquel e vanádio \approx 1000 ppm.

Essa composição também está sujeita à influência de processos naturais, tais como a migração (movimento de petróleo a partir da rocha geradora para rocha reservatório), a biodegradação (alteração pela ação de micróbios), e lavagem com água (efeito de contato com a água que flui no subsolo). Assim, o petróleo é o resultado da metamorfose de produtos naturais, como resultado de mudanças químicas e físicas transmitidas pelas condições vigentes de um determinado local. Até a composição do petróleo obtida a partir de um mesmo poço é variável e depende não só na composição original do óleo in situ, mas também na forma de produção e a fase da vida do poço ou reservatório (SPEIGHT, 2006).

Em termos gerais, o petróleo (chamado também de óleo cru) varia de um verde acastanhado a preto líquido tendo uma densidade específica (60°F, 15.6°C) que varia de cerca de 0,75 a 1,00 (57-10 densidade API), sendo que a densidade específica da maioria dos óleos crus encontra-se no intervalo 0,80-0,95 (45-17 densidade API). O intervalo de destilação de petróleo varia de cerca de 20°C (68°F) a mais de 350°C (660°F), acima desse valor ativa a decomposição do óleo quando a destilação é

realizada. O petróleo pode render entre 0% a 35% de gasolina, assim como diferentes proporções de hidrocarbonetos de querosene e componentes com altos pontos de ebulição até compostos muito viscosos e não voláteis presentes nos óleos lubrificantes e no asfalto (SPEIGHT, 2006).

O petróleo também pode ser classificado de acordo com a sua composição química baseado na quantidade percentual de determinados tipos de hidrocarbonetos existentes nas frações obtidas por destilação, conforme mostra a Tabela 3. Bem como, é possível classificar a composição do petróleo em termos da relação entre a quantidade de Carbono e a quantidade de Hidrogênio (C / H) (SPEIGHT, 2006; VISWANATHAN, 2017).

Tabela 3. Classificação pela composição química

Composição das Frações de 250°C-300°C (480°F- 570°F)					
Parafina (%)	Nafteno (%)	Aromático (%)	Cera (%)	Asfalto (%)	Classificação dos óleos crus
46-61	22-32	12-25	<10	<6	Parafínico
42-45	38-39	16-20	<6	<6	Parafínico-Naftênico
15-26	61-76	8-13	0	<6	Naftênico
27-35	36-47	26-33	<1	<10	Parafínico-Naftênico-Aromático
<8	57-78	20-25	<0,5	<20	Aromáticos

Fonte: Adaptada de Speight (2006).

Segundo Speight (2006), os hidrocarbonetos encontrados no petróleo conforme classificação da Tabela 3, podem ser divididos nos seguintes tipos:

As parafinas, isto é, hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas, mas sem qualquer estrutura de anel;

Cicloparafinas (naftenos), isto é, hidrocarbonetos saturados que contêm um ou mais anéis, cada um dos quais pode ter um ou mais cadeias laterais de parafina (mais corretamente conhecido como hidrocarbonetos alicíclicos);

Aromáticos, isto é, hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos aromáticos, tais como sistemas de benzeno, naftaleno, e anais de fenantreno que pode ser ligado com anéis de naftaleno (substituído) ou cadeias laterais de parafina.

O petróleo pode ter algum valor em sua aplicação no estado bruto, mas quando é refinado apresenta um valor agregado superior, uma vez que fornece uma série de derivados de interesse comercial utilizados em larga escala como gás combustível, gás petroquímico (metano, etano, propano e butano), combustível de transporte (gasolina, óleo diesel, combustível de aviação), solvente, lubrificantes, asfalto, e muitos outros produtos (SPEIGHT, 2006).

Vários tipos de compostos de não hidrocarboneto também ocorrem no petróleo cru. Combustíveis com níveis elevados de enxofre e de nitrogênio causam problemas de poluição, além da sua natureza corrosiva nos equipamentos. Alguns dos metais mais abundantes encontrados no petróleo são o sódio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, vanádio e níquel. Embora estejam presentes em pequenas quantidades os metais são prejudiciais aos equipamentos, por exemplo, quando o óleo cru é processado, cloretos de sódio e magnésio produzem ácido clorídrico, que é muito corrosivo. Dessa forma, dessalgar o petróleo bruto é um passo necessário para reduzir esses sais (MATAR; HATCH, 1994).

1.3. Caracterização do Petróleo e Frações

Nos primeiros anos da indústria do petróleo, a densidade era a principal propriedade utilizada para especificar o petróleo e seus derivados (SPEIGHT, 2006). A densidade determina a quantidade de matéria que está presente em uma unidade de volume, ou seja, é a relação entre a massa e o volume ocupado pela matéria. Já, a densidade relativa ou gravidade específica é a razão entre a densidade de uma substância e a densidade de um dado material de referência (a água a 4°C é geralmente utilizada como referência).

Na indústria do petróleo a densidade geralmente é expressa como densidade API. A densidade API foi estabelecida pelo Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute-API), que é a principal associação comercial dos Estados Unidos

para o setor de petróleo e gás natural. O instituto representa cerca de 400 empresas da indústria do petróleo e ajuda a estabelecer padrões de produção, refinamento e distribuição de produtos petrolíferos (Petroleum.co.uk, 2015).

Embora os valores de densidade API não tenham unidades, eles são frequentemente designados como graus. O valor da densidade API é inverso ao valor da densidade, o que significa que quanto mais denso seja um óleo, menor será o valor da densidade API. Uma densidade API de 10 é equivalente a água, o que significa que qualquer óleo com uma densidade API acima de 10 flutuará na água, enquanto qualquer um com uma densidade API abaixo de 10 irá afundar (ABDEL-AAL; AGGOUR; FAHIM, 2003). A relação da densidade com a densidade API é dada pela seguinte expressão (1):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d(60/60^{\circ}F)} - 131,5 \quad (1)$$

A densidade é importante comercialmente porque o preço do petróleo depende particularmente dessa propriedade. No Brasil, um dos parâmetros utilizados para determinar o preço do óleo envolve a densidade. Segundo normas da ANP em sua Portaria nº 206/2000, conforme os dados da Tabela 4, o preço do petróleo será estabelecido com base na análise de seus pontos de ebulição verdadeiros (PEV), em função do seu grau API e dos seus pontos de corte. Para se obter a curva de PEV é necessário realizar os métodos normatizado de destilação do óleo pelas ASTM D 2892 e ASTM D 5236, após obter os cortes das frações do óleo em determinados intervalos de temperatura é realizada a determinação da densidade das amostras para se construir a curva de PEV. A curva de PEV é uma relação do rendimento acumulado mássico ou volumétrico pela temperatura.

Tabela 4. Pontos de Corte das Frações de Destilados

Grau API	Pontos de Corte		
	Fração de Destilados Leves	Fração de Destilados Médios	Fração de Resíduos Pesados
Menor que 27	Até 290°C	290°C a 380°C	Acima de 380°C
Igual ou maior que 27 e menor que 36	Até 270°C	270°C a 450°C	Acima de 450°C
Igual ou maior que 36	Até 210°C	210°C a 500°C	Acima de 500°C

Fonte: ANP (2000).

Os procedimentos das normas ASTM D 2892 e ASTM D 5236 podem ser utilizados para analisar misturas de hidrocarbonetos, incluindo óleos crus, condensados e frações de petróleo. No entanto, os métodos não podem ser utilizados para analisar gás liquefeito de petróleo (GLP), frações leves de nafta e frações com pontos de ebulição iniciais (IBP) superiores a 400°C, pois após essa temperatura pode-se craquear o petróleo que se encontra no interior do balão em aquecimento descaracterizando seu real perfil. O experimento da destilação de PEV é realizado pela destilação de uma amostra de petróleo bruto ou fração petrolífera em uma coluna de fracionamento padronizado que está sujeito a condições de operação especificadas. A destilação sob vácuo parcial evita o craqueamento dos componentes mais complexos a temperaturas elevadas. As amostras de destilado são coletadas em pontos de temperatura de corte especificados, geralmente utiliza-se os cortes indicados pela ANP. A massa e a densidade de cada fração obtida são medidas, então o rendimento da destilação, em massa, é calculado. O rendimento volumétrico pode ser estimado com dados em massa e densidade. As temperaturas de vapor medidos a pressão reduzida são convertidos para Temperatura Equivalente Atmosférica (Atmospheric Equivalent Temperature-AET). A destilação pode geralmente ser continuada até uma AET de aproximadamente 400°C (ASTM D 2892). Os resultados finais das experiências formam a curva de PEV (percentual de massa ou volume acumulado em relação a AET). A forma de uma curva de PEV depende do tipo e quantidades de compostos de hidrocarbonetos que constituem a mistura a ser

analisada (BEHRENBRUCH, DEDIGAMA, 2007). A Figura 2 mostra um perfil da curva PEV para as destilações ASTM D 2892 e ASTM D 5236.

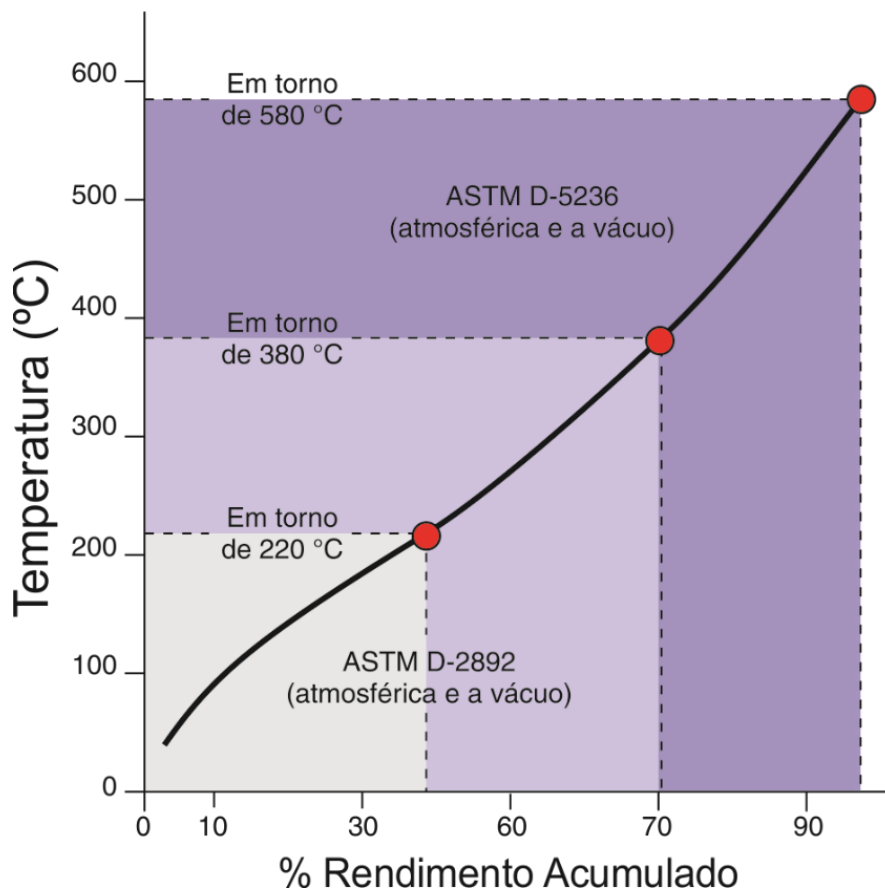


Figura 2. Curva de destilação obtida pelo método PEV

Fonte: Adaptada de Ferreira; Aquino Neto (2005).

A curva de ponto de ebulição das frações de petróleo proporciona uma compreensão sobre a composição de matérias-primas e produtos relacionados com os processos de refino de petróleo, na Tabela 5, pode-se observar a composição aproximada de hidrocarbonetos encontrados nas frações dos destilados.

Tabela 5. Algumas frações de petróleo produzidas por colunas de destilação

Frações de Petróleo	Variação aproximada de hidrocarbonetos	Variação aproximada ponto de ebulição (°C)
gases leves	$C_2 - C_4$	-90 a 1
gasolina (leve e pesada)	$C_4 - C_{10}$	-1 a 200
nafta (leve e pesada)	$C_4 - C_{11}$	-1 a 205
combustível aviões	$C_9 - C_{14}$	150 a 255
Querosene	$C_{11} - C_{14}$	205 a 255
Diesel	$C_{11} - C_{16}$	205 a 290
gás óleo leve	$C_{14} - C_{18}$	255 a 315
gás óleo pesado	$C_{18} - C_{28}$	315 a 425
Cera (parafina)	$C_{18} - C_{36}$	315 a 500
óleo lubrificante	$> C_{25}$	> 400
gás óleo do vácuo	$C_{28} - C_{55}$	425 a 600
Resíduo	$> C_{55}$	> 600

Fonte: Adaptada de Riazi (2005).

Diante disso, a densidade pode ser considerada uma das propriedades físico-químicas mais importantes na caracterização dos óleos, uma vez que está diretamente relacionada com a determinação do valor de mercado do petróleo.

Através da determinação das propriedades físico-químicas dos óleos é possível caracterizar o petróleo e seus derivados com objetivo de conhecer o comportamento deles durante os processos de refino. Por exemplo, a característica de fluidez de um óleo está relacionada com a propriedade físico-química viscosidade. A viscosidade de um óleo varia de acordo com a temperatura empregada nos processos, sendo a medida da resistência de um líquido a fluir, indicando assim a "bombeabilidade" do óleo (ABDEL-AAL, Hussein et al., 2003). Dessa maneira é importante entender como esse óleo flui em determinadas temperaturas durante o escoamento dentro de dutos e tubulações, para calcular a queda de pressão nos oleodutos e sistemas das refinarias, bem como para especificações de bombas e trocadores de calor (WAUQUIER, 1995), a fim de que o óleo escoe e não incruste danificando os equipamentos.

Dessa forma, conhecer previamente informações das propriedades físico-químicas que caracterizam o óleo pode agilizar a tomada de decisão a fim de que seja dada a melhor destinação ao óleo no processamento industrial, uma vez que existem refinarias que são mais adequadas para processar determinados tipos de óleos. Para o mercado, o processamento mais adequado de acordo com as características do óleo é traduzido em ganhos, uma vez que é possível obter combustíveis mais eficientes; reduzindo a quantidade de poluentes liberados; arranjando a maior compatibilidade entre o combustível e o sistema que o consome e contribuindo para reduzir danos nos equipamentos (KHANMOHAMMADI; GARMARUDI; GUARDIA, 2012).

1.4. Quimiometria

Foi a publicação de uma série de artigos na revista *Analytical Chemistry* em 1969, por Kowalski e seu grupo de colaboradores, com enfoque totalmente inovador ao tratamento de dados químicos que impulsionou o surgimento da quimiometria. Svante Wold, um dos principais representantes da área, foi o primeiro a adotar o nome quimiometria em seus trabalhos. Kowalski e Wold, fundaram a *International Chemometrics Society*, em 1974, cuja principal função seria viabilizar a comunicação e fortificar o elo entre a matemática aplicada, a estatística e as aplicações na área química. Kowalski, definiu em seu artigo *Chemometrics*, em 1978, quimiometria como sendo uma disciplina química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou otimizar procedimentos e experimentos; e extrair o máximo da informação química relevante, através da análise dos dados. No Brasil, Kowalski, teve um papel igualmente pioneiro tendo sido responsável por ministrar o primeiro curso de quimiometria na UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas, em 1980, a partir desse momento surgiram grupos de pesquisa no país na área (Ferreira, 2015).

Segundo Ferreira (2015), é consenso que a quimiometria é uma intersecção de três grandes áreas como é apresentado na Figura 3, as quais se uniram para tentar interpretar tantos dados de sinais, números e curvas detectados pelos equipamentos.

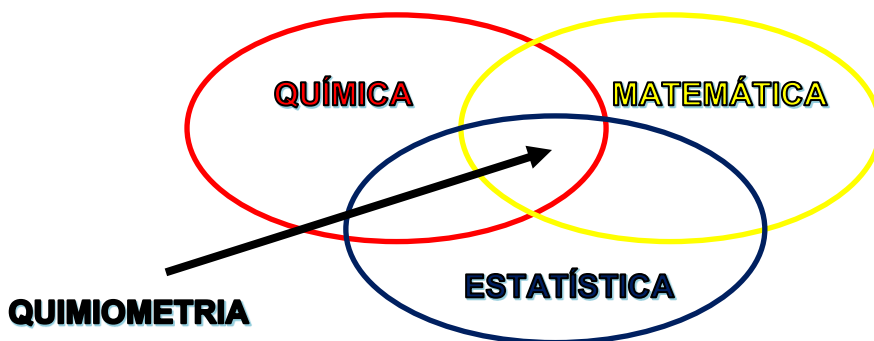


Figura 3. Interdisciplinaridade da Quimiometria.

Fonte: Adaptada de Ferreira (2015).

Apesar da interconexão das técnicas instrumentais com os computadores, os métodos de matemática e estatística multivariada já desenvolvidos demoraram a ser usados, pela falta de tecnologia computacional capaz de suportar a pesada carga de cálculos necessários na maioria das aplicações de interesse prático. Segundo Barros Neto e colaboradores (2006), a importante análise de componentes principais, foi proposta por Pearson, em 1901, e desenvolvida por Hotelling 30 anos depois, a qual só pode ser usada como métodos de classificação química após os anos 70 quando os recursos computacionais necessários se tornaram disponíveis, sendo posteriormente introduzida na calibração multivariada.

A quimiometria extrai a informação química relevante a partir de dados medidos. Medir um sinal significa registrar a magnitude da resposta de instrumento em função de uma variável determinada pelo domínio da medida. Uma vez coletados, os dados são organizados em um arranjo ordenado de linhas e colunas, constituindo uma matriz **X**, denotada sempre por uma letra maiúsculas em negrito, em que cada linha corresponde a uma amostra (objeto, mistura, composto), como mostrado na Equação 2, na qual $i = 1, 2, 3, \dots, I$ e $j = 1, 2, 3, \dots, J$. Cada amostra **i** é associada ao respectivo vetor-linha, x_i^T , cujos os elementos são os **J** valores das medidas feitas para descrever suas propriedades (BRERETON, 2003; FERREIRA, 2015).

$$X = \begin{bmatrix} x_1^T \\ x_2^T \\ \dots \\ x_I^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & \dots & x_{1J} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & \dots & x_{2J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{I1} & x_{I2} & \dots & \dots & x_{IJ} \end{bmatrix} = [x_1 \quad x_2 \quad \dots \quad x_J] \quad (2)$$

Ou seja, como na Figura 4, na matriz \mathbf{X} (n,m), as linhas representam as n amostras de um espectro e as colunas as m variáveis, no caso cada número de onda do espectro.

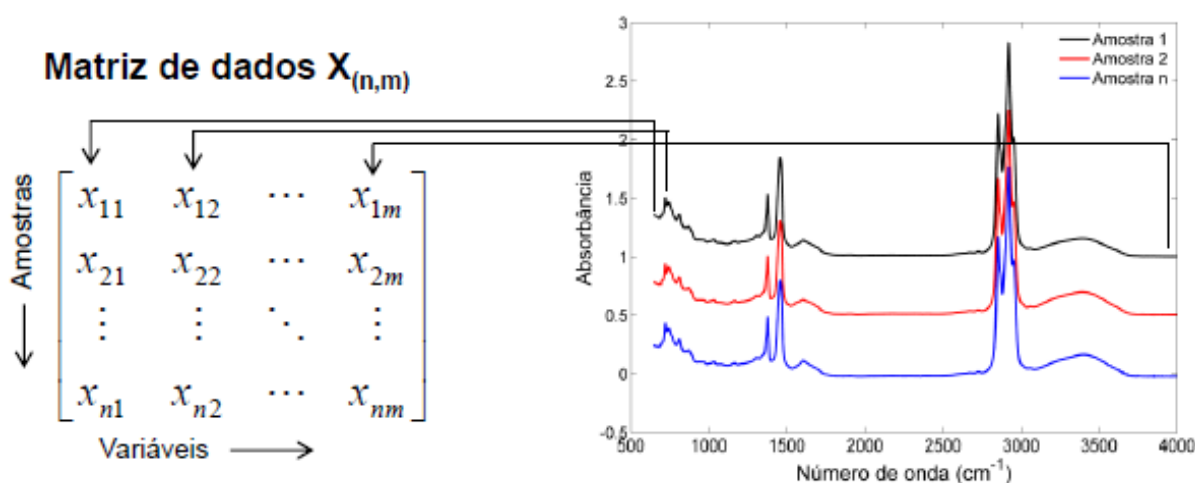


Figura 4. Ilustração Matriz \mathbf{X} de dados

Fonte: Filgueiras (2014).

A obtenção de modelos por calibração multivariada pode ser realizada utilizando a informação de toda faixa espectral de trabalho para construir um modelo de regressão correlacionando com a propriedade de interesse. Contudo, o grande número de variáveis fornecidas por toda a faixa espectral pode interferir na modelagem devido à alta colinearidade de algumas variáveis do espectro, principalmente as adjacentes, além de tornar o tratamento dos dados mais lento. Desse modo, pode-se utilizar métodos de seleção de variáveis, que escolhem regiões específicas do espectro (um número de onda ou um conjunto de números de onda) em que a colinearidade não é tão importante, enquanto gera modelos mais estáveis robustos e mais simples de interpretar, com o objetivo de identificar subconjunto de variáveis que podem produzir erros de previsão mais baixos (OLIVEIRA et al., 2004; RINNAN et al., 2009).

A quimiometria também envolve uma apropriada escolha de técnicas ou ferramentas para extrair a melhor informação dos dados espectrais, uma vez que as medidas espectroscópicas podem estar mascaradas em múltiplas sobreposições de bandas de absorção como no caso do petróleo (PANTOJA, 2010). Nesse contexto, as técnicas espectroscópicas são as principais fontes para a identificação e elucidação estrutural

e quantificação de substâncias orgânicas, como o petróleo e seus derivados. O uso dos referidos métodos físicos de análise traz uma série de vantagens, destacando-se a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação (LOPES; FASCIO, 2004).

A espectroscopia na região do infravermelho próximo NIR (do inglês, *Near Infrared*) é bastante empregada na quimiometria devido ao tipo e a elevada quantidade de informação espectral gerada pela técnica. A intensidade da absorção da radiação NIR por um sistema é proveniente da variação do momento de dipolo sendo a frequência da radiação absorvida idêntica à da oscilação do dipolo. Por apresentarem alta anarmonicidade e grande momento de dipolo, as principais bandas de absorção na região do infravermelho próximo são relacionadas a sobretons e bandas de combinação das transições vibracionais fundamentais dos grupos: C-H, N-H, O-H e S-H. Os sobretons são transições múltiplas das transições fundamentais, ou seja, acontecem do nível vibracional fundamental $n = 0$ para os diversos níveis vibracionais $n = 2, 3, 4...$ (PASQUINI, 2003; SOUZA et al., 2013).

A interpretação das características do espectro NIR, no petróleo e derivados, está baseada nas vibrações C-H de diferentes grupos funcionais e em diferentes ambientes moleculares que originam as distintas transições de absorção que resultam em contribuições únicas das bandas de absorção no infravermelho próximo dos hidrocarbonetos. O infravermelho próximo compreende a faixa de $10000-4000\text{ cm}^{-1}$ em número de onda ou $1000-2500\text{ nm}$ em comprimento de onda (CHUNG, 2007; HANNISDAL et al., 2005; PANTOJA, 2010). Segundo Kelly e Callis (1990), as propriedades de misturas de hidrocarbonetos podem ser estimadas caso existam relacionamento entre a estrutura química e propriedades, sendo esta característica fator determinante para o sucesso da aplicação do NIR na indústria do petróleo.

Nos hidrocarbonetos, as bandas mais importantes estão na faixa de $5665-5900\text{ cm}^{-1}$, que correspondem ao primeiro sobreton das ligações C-H das vibrações fundamentais na faixa de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ e das misturas CH_3/CH_2 . Além disso os picos de menor intensidade do segundo sobreton C-H e de suas combinações aparecem nas faixas de $8150-8700\text{ cm}^{-1}$ e $6950-7350\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os aromáticos estão em 8750 cm^{-1} (segundo sobreton C-H), 6915 cm^{-1} , 7050 cm^{-1} (combinações C-H, 5950 cm^{-1}), e

4550-4650 cm^{-1} (combinações C-H, C=C) (CHUNG, 2007; HANNISDAL et al, 2005). Na Figura 5 apresentam-se indicadas as faixas de absorção dos principais compostos dos hidrocarbonetos dos derivados de petróleo utilizados no trabalho.

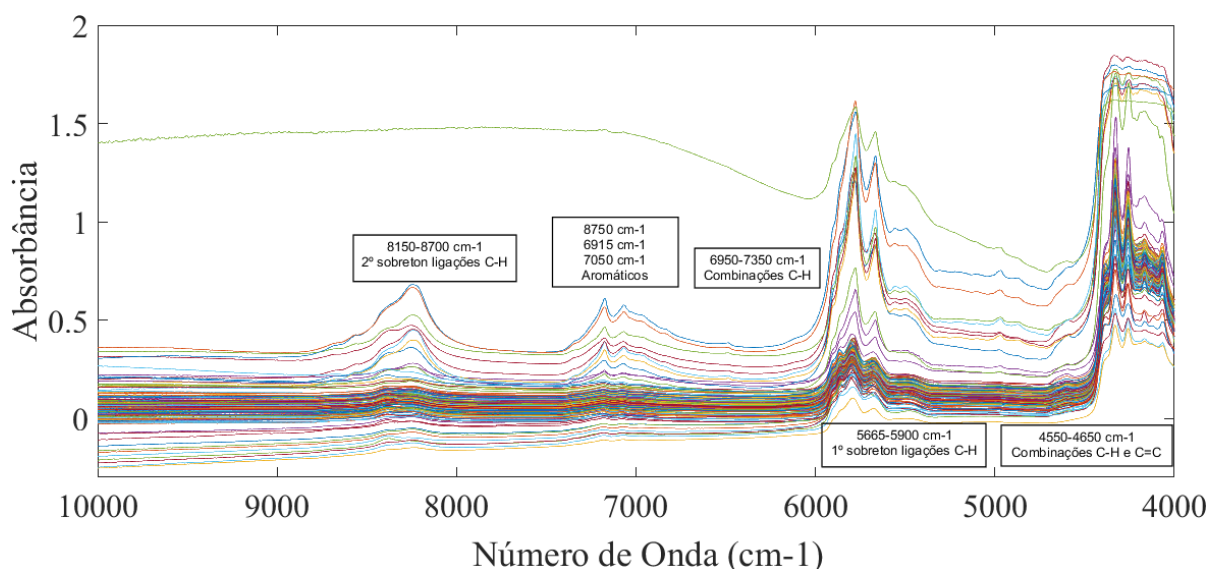


Figura 5. Principais bandas de absorção dos hidrocarbonetos em um espectro NIR típico de derivados de petróleo

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Segundo Pantoja (2010), a estimativa de propriedades importantes de produtos obtidos da destilação incentivou o início das investigações quanto ao potencial do NIR na caracterização em linha do petróleo cru, com o intuito da carga de uma destilação atmosférica ser mais bem caracterizada, refletindo o perfil real das correntes do processo e ajudando, portanto, na tomada de decisões visando à otimização da unidade. A possibilidade de analisar o analito sem a necessidade de separá-lo da matriz é uma grande vantagem da espectroscopia NIR em relação às técnicas de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência, uma vez que o desenvolvimento de métodos analíticos exige pouco ou nenhum tratamento da amostra, minimizando a geração de resíduos (SOUZA et al., 2013).

Falla (2006), utilizou dados de absorbância do espectro de NIR na estimativa de curvas de destilação de petróleo proveniente de uma refinaria brasileira obtidas pelo método cromatográfico de Destilação Simulada (SimDis) utilizando o modelo quimiométrico de redes neurais. A grosso modo o método SimDis tem a vantagem de

ser realizado em um menor tempo (3 horas) comparado o método da curva de PEV pelas ASTM 2892 e 5236 que requer 3 dias. No trabalho de Falla (2006), observou-se que aplicando variações na temperatura das amostras de petróleo houve influência na obtenção dos espectros NIR, este resultado demonstra que é importante controlar as variáveis do meio na aplicação das técnicas instrumentais a fim de evitar erros de leitura que influenciem erros no desenvolvimento dos modelos fazendo falsas estimativas. Os resultados encontrados mostraram que a técnica SimDis foi boa para prever as curvas dos diferentes óleos estudados.

Outras regiões do infravermelho são empregadas em trabalhos com petróleo. A espectroscopia na região do infravermelho médio - MIR (do inglês, *Mid Infrared*) abrange a região de números de onda $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ e geralmente compreende bandas intensas e bem definidas, que têm elevadas absorções, favorecendo a interpretação dos espectros, geralmente ricos em informações (ROCHA, 2016; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; RINNAN et al., 2008). Essa região é muito útil para a identificação de compostos, uma vez que pequenas diferenças na estrutura e composição das moléculas produzem alterações significativas no perfil e na distribuição das bandas de absorção (ROCHA, 2016).

A intensidade de uma banda de absorção no infravermelho depende da mudança no momento dipolar durante a vibração: uma mudança grande no momento dipolar dará um aumento forte na absorção enquanto que uma pequena alteração gera uma absorção de menor intensidade. Portanto, a espectroscopia no infravermelho médio é mais útil na determinação de grupos funcionais polares, tais como ligações C=O, N-H e O-H. Sendo que grupos menos polares como olefinas alifáticas, ligações C-H em aromáticos e vibrações C-C também exibem bandas características, tornando esta técnica muito valiosa para a análise do óleo bruto (ROCHA, 2016; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; RISSAN et al., 2008). Na Figura 6 apresentam-se indicadas as faixas de absorção dos principais compostos dos hidrocarbonetos dos derivados de petróleos utilizados no trabalho.

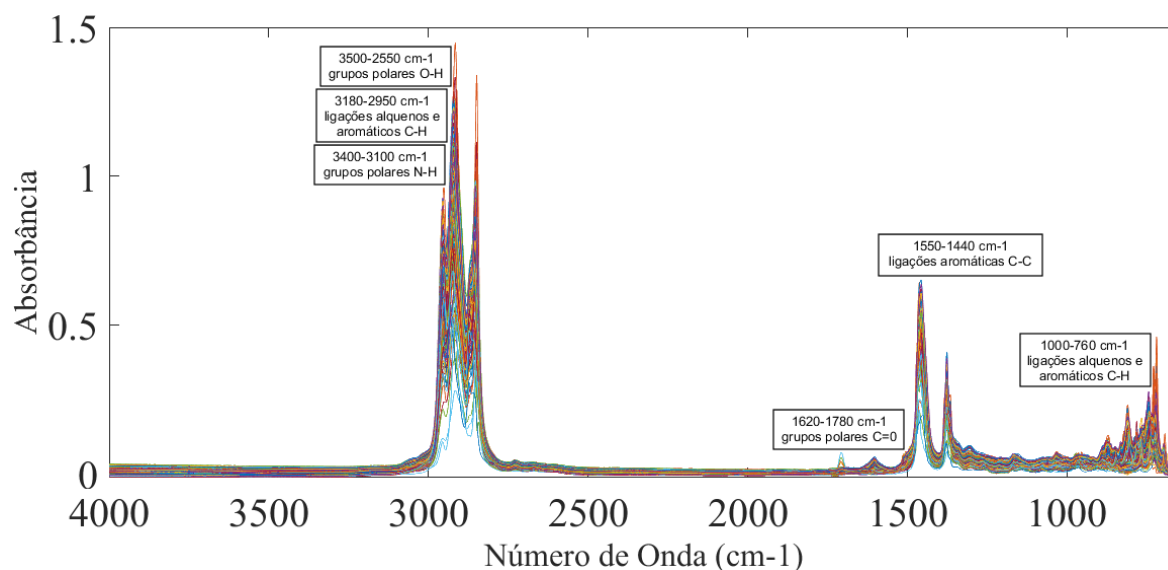


Figura 6. Principais bandas de absorção dos hidrocarbonetos em um espectro MIR típico de derivados de petróleo

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

1.4.1. Reconhecimento de Padrões

Comumente, os trabalhos em quimiometria são agrupados em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada. A análise exploratória é usada para se tentar detectar padrões de associação no conjunto de dados, a partir dos quais se pode estabelecer relações entre objetos e variáveis, descobrir objetos anômalos ou agrupar objetos. Os dois métodos de análise exploratória mais usados são a Análise de Componentes Principais (ACP, do inglês *Principal Component Analysis*, PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquica (AAH) (BARROS NETO et al., 2006; SOUZA; POPPI, 2012)

Segundo Wold e colaboradores (1987), a PCA é um método que permite a redução da dimensionalidade através da representação do conjunto de dados em um novo sistema de eixos, denominados componentes principais (PC), permitindo a visualização da natureza multivariada dos dados em poucas dimensões preservando ao mesmo tempo o máximo da informação. Isto é feito calculando-se combinações lineares das variáveis originais. A primeira componente principal, PC1, é a

combinação linear de máxima variância (isto é, de máxima informação). A segunda componente, PC2, é segunda de máxima variância, porém ortogonal a PC1. A terceira é a terceira de máxima variância e ortogonal às duas primeiras PCs, e assim por diante em ordem decrescente de variância explicada e ortogonais umas as outras. Como esses eixos são calculados em ordem decrescente de importância, muitas vezes a informação relevante fica concentrada nas duas ou três primeiras PCs, que podem ser então examinadas à procura de padrões. O desenvolvimento do modelo produz gráficos, e através da análise conjunta do gráfico de escores e pesos, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras (BARROS NETO et al., 2006; WOLD et al., 1987). Os escores e pesos representam, respectivamente, as coordenadas das amostras no sistema de componentes principais e a contribuição relativa de cada variável original (comprimento de onda) para a formação dos mesmos.

Logo, temos que na PCA (BRERETON, 2000), a matriz \mathbf{X} é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores, do inglês *scores* (\mathbf{T}) e pesos, do inglês *loadings* (\mathbf{P}), mais uma matriz de erros (\mathbf{E}), como mostrado na Equação 3 e na ilustração da Figura 6. Essa decomposição pode ser realizada por vários algoritmos diferentes, dos quais os mais utilizados são: NIPALS (SOUZA; POPPI, 2012), do inglês *Non-Linear Iterative Partial Least Squares*, e o SVD (FERREIRA et al., 1999), do inglês *Single Value Decomposition*, sendo eles calculados por métodos iterativos com suporte de ferramentas computacionais.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (3)$$

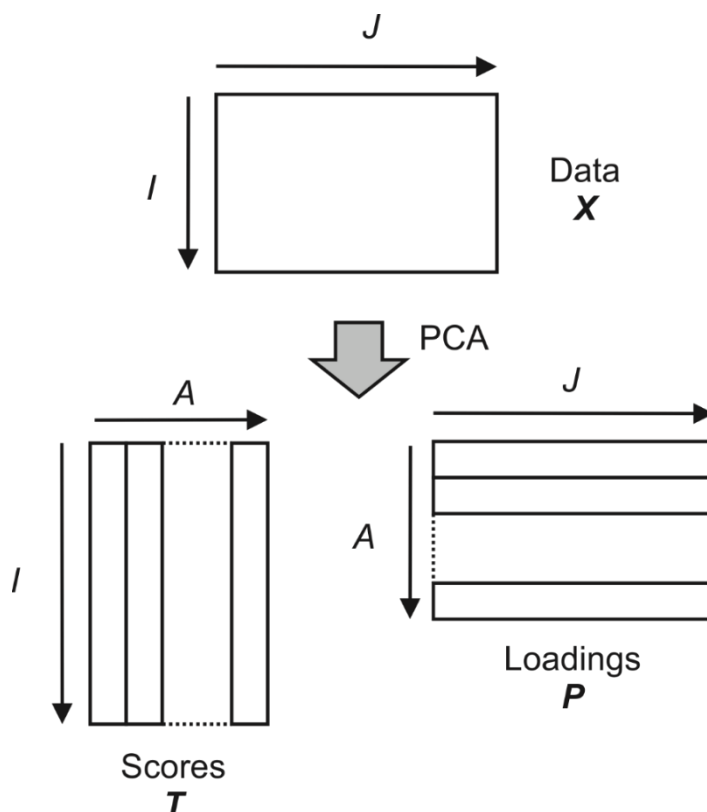


Figura 7. Análise de componentes principais

Fonte: Adaptada Brereton (2003).

1.4.2. Calibração Multivariada

O problema principal da química analítica quantitativa é estimar a concentração de uma ou mais espécies, a partir dos valores de determinadas propriedades físico-químicas do sistema de interesse. Para isto, é necessário construir um modelo de calibração, ou seja, determinar a relação entre propriedades medidas e concentrações. A calibração multivariada é uma das mais bem-sucedidas combinações de métodos estatísticos com dados químicos, tanto na química analítica quanto na química teórica. Os métodos mais usados incluem as regressões em componentes principais (PCR) e por mínimos quadrados parciais (PLS do inglês, *Partial Least Squares*), o algoritmo genético (GA), as redes neurais artificiais (ANN) e os mínimos quadrados parciais não lineares (N-PLS) (BARROS NETO et al., 2006; KALIVAS, 2005).

O método PLS utiliza a técnica de análise de componentes principais (PCA) para a redução da dimensionalidade do conjunto de dados para posterior correlação entre os espectros (matriz **X**) e as propriedades de interesse (matriz **Y**). Quando existe apenas uma propriedade, **y** é um vetor e, neste caso, o método é denominado PLS 1, como ilustrado na Figura 7. A propriedade de interesse muitas vezes é a concentração de um analito, porém não limitada a esta, podendo até mesmo ser propriedades físico-químicas, tais como densidade e viscosidade, as quais são relacionadas a composição da amostra. As matrizes **X** e **Y** são decompostas por PCA por meio das Equações 4 e 5 (BRERETON, 2000; BRERETON, 2003; GELADI; KOWALSKI, 1986; WOLD et al., 2001).

$$X = T \cdot P^T + E \quad (4)$$

$$Y = U \cdot Q^T + F \quad (5)$$

sendo: **P** e **Q** são os pesos de **X** e **Y**, respectivamente; **T** e **U** são os escores de **X** e **Y**, respectivamente; e **E** e **F** representam as matrizes de resíduos de **X** e **Y**, respectivamente.

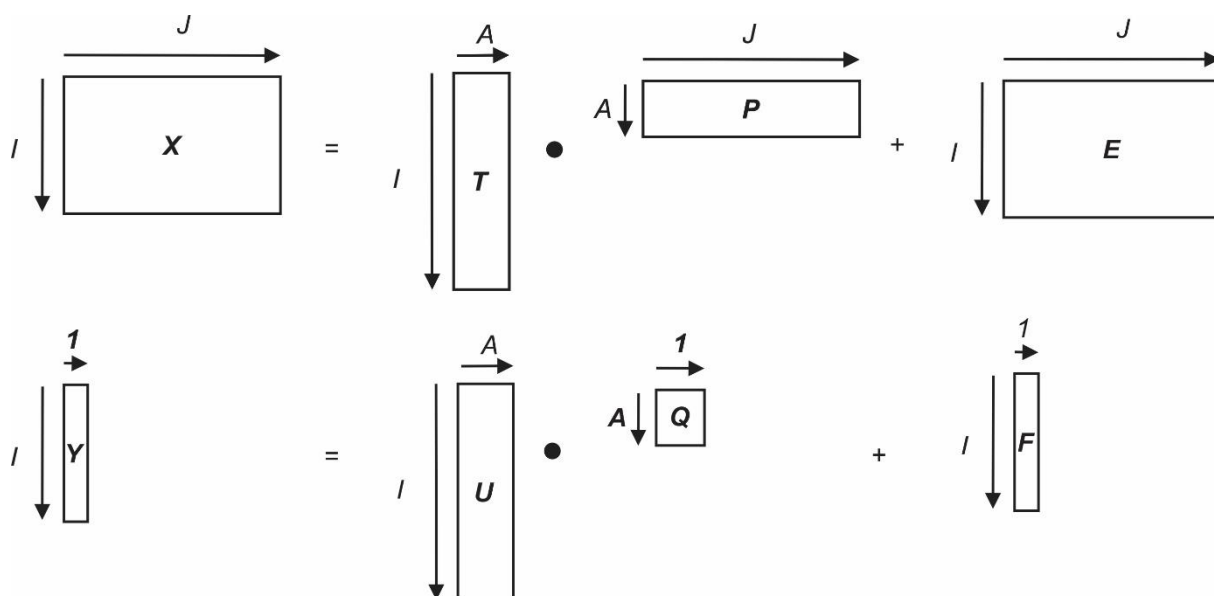


Figura 8. Princípio da PLS 1

Fonte: Adaptada Brereton (2003).

No PLS, os valores dos escores nas matrizes **T** e **U** são alterados até que o melhor modelo linear seja estabelecido entre eles e assim, a maior covariância entre **X** e **Y** seja alcançada. Isso é feito em uma série de etapas, que são repetidas para cada componente principal estimada por meio de um processo iterativo. Desta forma, no PLS há um compromisso entre a explicação da variância em **X** e a obtenção da maior correlação com **Y**. No cálculo de cada componente principal os valores de concentração dos analitos também são levados em consideração, é por isso que as componentes principais passam a ser denominadas variáveis latentes. Quando existe mais de uma coluna na matriz e a regressão é realizada empregando todas as colunas simultaneamente, o método passa a ser denominado PLS 2. Este método é interessante em situações nas quais as propriedades de interesse estão correlacionadas. Caso contrário, é preferível realizar uma regressão empregando PLS 1 para cada coluna da matriz **Y**, gerando um modelo ótimo para a previsão de cada analito (BRERETON, 2000; BRERETON, 2003; GELADI; KOWALSKI, 1986; SOUZA et al., 2013; WOLD et al., 2001).

1.4.3. Construção dos modelos de calibração

Para que a análise de um conjunto de dados seja realizada com êxito é importante seguir um roteiro constituído de uma sequência de etapas, que incluem: a organização e preparação dos dados, uma análise exploratória desses dados, e dependendo do interesse final do estudo, a construção de modelos de classificação (qualitativos) ou de regressão (quantitativos). Vale destacar que “[...] a organização e a análise de uma grande massa de dados não é, obviamente, um problema exclusivo da química, mas de qualquer atividade científica ou técnica que lida com medidas [...]” (FERREIRA, 2015, p. 23).

No desenvolvimento dos modelos é necessário separar amostras para o conjunto de calibração e para o conjunto de teste. Após essa etapa, é necessário realizar o pré-processamento dos dados com o objetivo de remover variações sistemáticas não desejadas dos espectros, pois estas podem não ter uma distribuição adequada para análise.

Existem vários pré-processamento que podem ser aplicados aos dados para melhorar a leitura, Rinnan e colaboradores (2009), realizaram um trabalho de revisão das técnicas de pré-processamento mais comuns para o espectro de infravermelho próximo, apontando que embora seja difícil encontrar o melhor pré-processamento, o mais importante é não utilizar o pré-processamento errado. Além do trabalho de revisão de Rinnan e colaboradores (2009), outros artigos como os de Barnes e colaboradores (1989), Fearn e colaboradores (2009), Savitzky e Golay (1964) e Zhang e colaboradores (2010), mostram o comportamento de alguns tipos de pré-processamento no tratamento de dados para calibração multivariada, a maioria dos trabalhos apresentam pré-processamento para dados de NIR. A seguir são descritos os principais objetivos de alguns pré-processamentos quando aplicados aos dados baseados nos textos dos artigos citados acima e em Rocha (2016). A Correção do Espalhamento Multiplicativo (MSC, do inglês, *multiplicative scatter correction*) tem por finalidade remover a variabilidade que pode ser causada por efeitos de espalhamento multiplicativos, seu cálculo depende de uma relação entre o espectro individual e um espectro de referência (coeficientes lineares e angulares) para a sua aplicação. A Variação Normal Padrão (SNV, do inglês, *standard normal variate*) também realiza correção do espalhamento multiplicativo da luz média utilizando o desvio padrão do espectro individual para sua execução. O Autoescalamento é aplicado quando se deseja comparar variáveis com diferentes dimensões, ele consiste em centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda. O método da Derivada tem como objetivo remover uma parte da deformação da linha de base, e melhorar a definição de bandas que se encontram sobrepostas em uma mesma região espectral, revelando picos de pequena absorbância, esse método ampliam o ruído do espectro, e por isso devem ser usadas em conjunto com métodos de alisamento como, por exemplo, a suavização de Savitzky-Golay.

1.4.4. Validação

Após realizar a calibração multivariada é importante validar o método utilizado, a fim de certificar que o modelo desenvolvido é confiável e atende a determinadas

especificações impostas pela indústria ou por algum órgão de fiscalização. A validação pode ser testada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito. Segundo Valderrama e colaboradores (2009) a maioria dos guias, normas e trabalhos científicos abordam a validação em calibração univariada e existem poucos trabalhos referentes a calibração multivariada, sendo que para modelos multivariados de primeira ordem (utilizam um vetor de dados por amostra), a validação pode ser considerada relativamente complexa, porém definida.

As figuras de mérito descritas a seguir seguem normas específicas, como a ASTM E 1655 e conceitos teóricos fundamentos em várias publicações científicas, como o artigo de Currie (1999), Ferre e Faber (2003), Kalivas (2005), Lober e colaboradores (1997), Rodríguez e colaboradores (1993), Olivieri e colaboradores (2006), e de Valderrama e colaboradores (2007a); (2007b) e (2009).

1.4.4.1. Exatidão e Precisão

A exatidão expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo multivariado e o valor tido como verdadeiro ou de referência, que pode ser apresentada na forma da raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC - *Root Mean Squares Error of Calibration*); da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP - *Root Mean Squares Error of Prediction*) e da raiz quadrada do erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV- *Root Mean Squares Error of Cross Validation*), calculada com a Equação 6:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{real} - y_{prev})^2}{n}} \quad (6)$$

Onde, y_{real} e y_{prev} , são respectivamente, os valores de referência e os valores estimados pelo procedimento de calibração, de previsão ou de validação cruzada para n amostras do seu respectivo conjunto utilizado no procedimento. O erro da previsão pode ser também calculado de forma percentual como na Equação 7:

$$RMSEP\% = \frac{RMSEP}{\bar{y}_{previs\tilde{a}o}} 100 \quad (7)$$

Onde, $\bar{y}_{previs\tilde{a}o}$ é o valor médio dos valores estimados pelo modelo.

A precisão expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas realizadas para uma mesma amostra homogênea em condições determinadas. Em geral, a precisão pode ser obtida nos níveis de repetibilidade (mesmas condições e um curto intervalo de tempo), precisão intermediária (diferentes dias ou diferentes analistas, por exemplo) e reprodutibilidade (ensaio interlaboratoriais).

1.4.4.2. Sinal analítico líquido

O Sinal Analítico Líquido (NAS, do inglês, *Net Analyte Signal*) é a fração do sinal relativa exclusivamente ao analito, sendo esta fração ortogonal ao sinal dos demais compostos presentes na amostra.

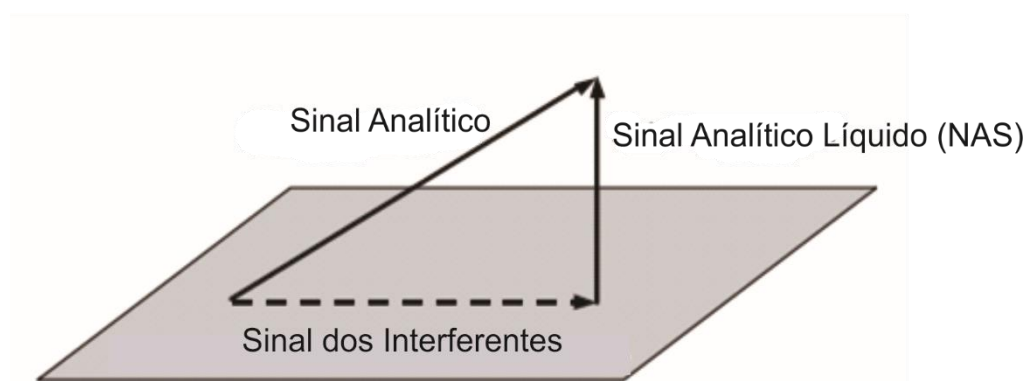


Figura 9. Representação geométrica da propriedade de ortogonalidade do NAS

Fonte: Adaptada de Ferre e Faber (2003).

1.4.4.3. Seletividade e Sensibilidade

A seletividade de um método está diretamente relacionada ao evento de detecção e pode ser definida como a capacidade que o método tem de distinguir a resposta do analito de interesse, da resposta de outros analitos que não se querem quantificar.

Já, a sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito, ou seja, corresponde à fração do sinal responsável pelo acréscimo de uma unidade de concentração à propriedade de interesse. Habilidade de discriminar pequenas diferenças de concentração no analito.

Na calibração multivariada de primeira ordem ela pode ser determinada usando o vetor de NAS ou pelo vetor de coeficientes de regressão da propriedade de interesse, segundo as Equações 8, 9 e 10, respectivamente.

$$s_k^{nas} = \left\| \frac{\hat{X}_{A,k}^{nas}}{y} \right\| \quad (8)$$

$$S\hat{E}N = \|s_k^{nas}\| \quad (9)$$

Onde:

$\hat{X}_{A,k}^{nas}$ é o vetor de sinal analítico líquido para a espécie k com A variáveis latentes

y é o vetor que contém os valores de referência

s_k^{nas} é o vetor de sensibilidades

$$S\hat{E}N = \frac{1}{\|b_k\|} \quad (10)$$

b_k é o vetor dos coeficientes de regressão da propriedade de interesse.

1.4.4.4. Ajuste e Linearidade

O ajuste pode ser estimado a partir da correlação entre os valores de referência e os valores previstos pelo modelo de calibração multivariada. Essa correlação é determinada a partir do cálculo da reta que melhor se ajusta aos valores de referência e os valores estimados pelo modelo.

A linearidade de um método é a habilidade deste produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração. Qualitativamente, o gráfico dos resíduos para as amostras de calibração e validação pode indicar se os dados seguem um comportamento linear se a distribuição destes resíduos for aleatória.

Logo, para se obter um bom ajuste é necessário que as leituras das amostras sejam feitas de maneira adequada utilizando-se de um método analítico robusto o qual não deve ser sensível às variáveis instrumentais e ambientais, tais como temperatura, umidade e analista. Pode-se dizer que quanto maior a robustez de um método, maior será a confiança de sua precisão.

1.4.4.5. Erros Sistemáticos e de Tendência

Além desses parâmetros, é fundamental avaliar a presença de erros sistemáticos e de tendência nos modelos. Os erros sistemáticos avaliam o comportamento dos resíduos na calibração multivariada, a ASTM E-1655 traz um teste para identificação desse tipo de erro, denominado teste de bias, que utiliza o teste *t* de *Student* bilateral para as amostras de validação no nível de 95% de confiança (ASTM E-1655; FILGUEIRAS et al., 2014a). O bias médio para o conjunto de validação é calculado pela Equação 11. Em seguida, o desvio padrão dos erros de validação (SDV, do inglês, *Standard Deviation of Validation*) é calculado pela Equação 12 e, finalmente, o valor de *t* é obtido pela Equação 13. Caso o valor de *t* encontrado apresente resultado maior do que seu valor crítico para *n-1* graus de liberdade, em que *n* corresponde ao

número de amostras da validação, é um indicativo de que erros sistemáticos presentes no modelo multivariado são significativos.

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{real} - y_{prev})}{n} \quad (11)$$

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum [(y_{real} - y_{prev}) - bias]^2}{n - 1}} \quad (12)$$

$$t_{bias} = \frac{|bias|\sqrt{n}}{SDV} \quad (13)$$

Onde, y_{real} é o valor de referência das amostras do conjunto de validação, y_{prev} é o valor previsto para a propriedade de interesse das amostras do conjunto de validação e n é o número de amostras do conjunto de validação

Já a presença de tendência nos resíduos de regressão pode ser identificada, muitas vezes por meio de uma análise visual do gráfico de resíduos contra os valores de referência. Contudo, nem sempre uma análise visual é suficiente para assegurar ou não a presença de tendência no modelo, sendo necessário testes estatísticos (VOET, 1994) para essa avaliação, como o teste de permutação não-paramétrico que permite a avaliação de tendência no modelo ajustado (FILGUEIRAS; ALVES; POPPI, 2014, FILGUEIRAS et al., 2014a).

Esse teste é baseado na aleatoriedade dos valores presentes no vetor Y (valores de referência) enquanto a ordem dos dados de X (variáveis instrumentais) é mantida constante. A hipótese nula (H_0) garante que os resíduos (ϵ_i) são independentes de y_i , enquanto a hipótese alternativa (H_a) diz que os resíduos estão relacionados com y_i de acordo com a Equação 14:

$$\epsilon_i = g(y_i) + \epsilon_i \quad (14)$$

Onde, ϵ_i é um erro aleatório independente e $g(y_i)$ é uma função polinomial que é postulante a modelar a relação entre os resíduos e os valores de referência. Esse teste de tendência segue as seguintes hipóteses: Hipótese nula (H_0) onde os resíduos de predição não seguem uma tendência quadrática; e a hipótese alternativa (H_a) onde

os resíduos seguem uma tendência quadrática. Se o p-valor do teste for menor que o nível de significância α (alfa) adotado, rejeita-se H_0 , e a tendência observada é significativa, tornando o modelo questionável e sendo importante uma avaliação mais criteriosa do modelo. Caso contrário, aceita-se H_0 e a hipótese dos resíduos serem aleatórios (FILGUEIRAS; ALVES; POPPI, 2014, FILGUEIRAS et al., 2014a).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Desenvolver uma nova metodologia para determinar a densidade API de destilados de Petróleos por meio de calibração multivariada associada a espectroscopia de infravermelho de destilados obtidos em unidades manuais e automáticas de destilação.

2.2. Específicos

- Analisar o funcionamento das unidades laboratoriais de destilação manuais;
- Obter as curvas de PEV dos petróleos utilizando as unidades manuais;
- Comparar os dados obtidos a partir das destilações manuais com aqueles obtidos a partir de destilação em unidades automáticas para os mesmos petróleos;
- Obter espectros de MIR e NIR para todos os cortes de petróleos;
- Desenvolver modelos de calibração utilizando os dados de infravermelho para determinação das densidades;
- Validar os modelos utilizando as figuras de mérito;
- Verificar qual tipo de técnica (MIR ou NIR) apresentou resultados mais satisfatórios.

3. METODOLOGIA

A Figura 10 apresenta um esquema resumido das etapas envolvidas para se desenvolver os modelos de calibração.

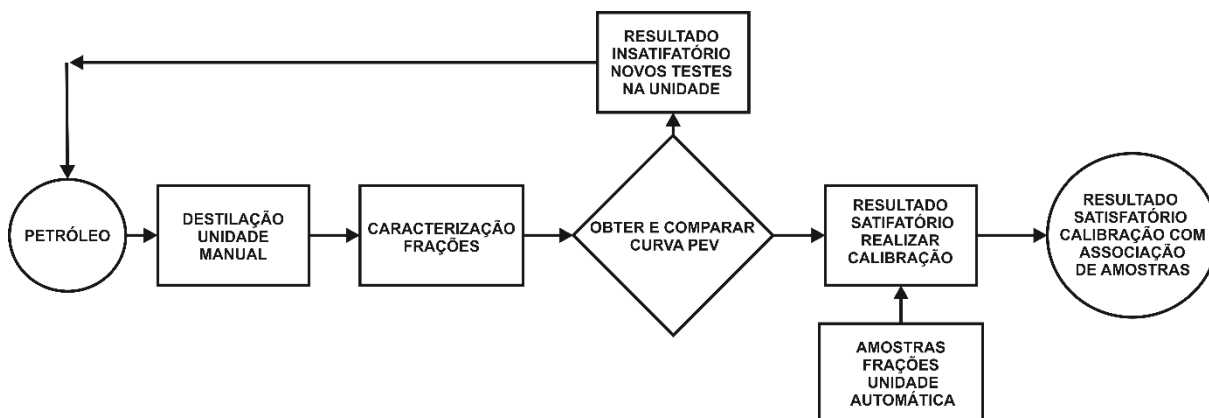


Figura 10. Esquema das etapas do trabalho

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

3.1. Procedimento de Destilação

Foram destiladas três amostras de petróleo conforme os procedimentos operacionais descritos na norma ASTM D 2892 de destilação atmosférica nas duas unidades de destilação manuais construídas e pertencentes ao LabPetro. A Figura 11 mostra um esquema da unidade de destilação manual. Essas amostras de petróleos foram nomeadas como A, B e C, todas possuindo a característica de óleo pesado e baixo teor de água e sedimentos (BSW) conforme descrito a seguir. Petróleo A densidade de 0,9269 (°API 20,5), BSW 0,3±0,2; Petróleo B densidade de 0,8891(°API 26,6), BSW 0,4±0,2; Petróleo C densidade de 0,9680(°API 14,1) BSW 0,5±0,2.

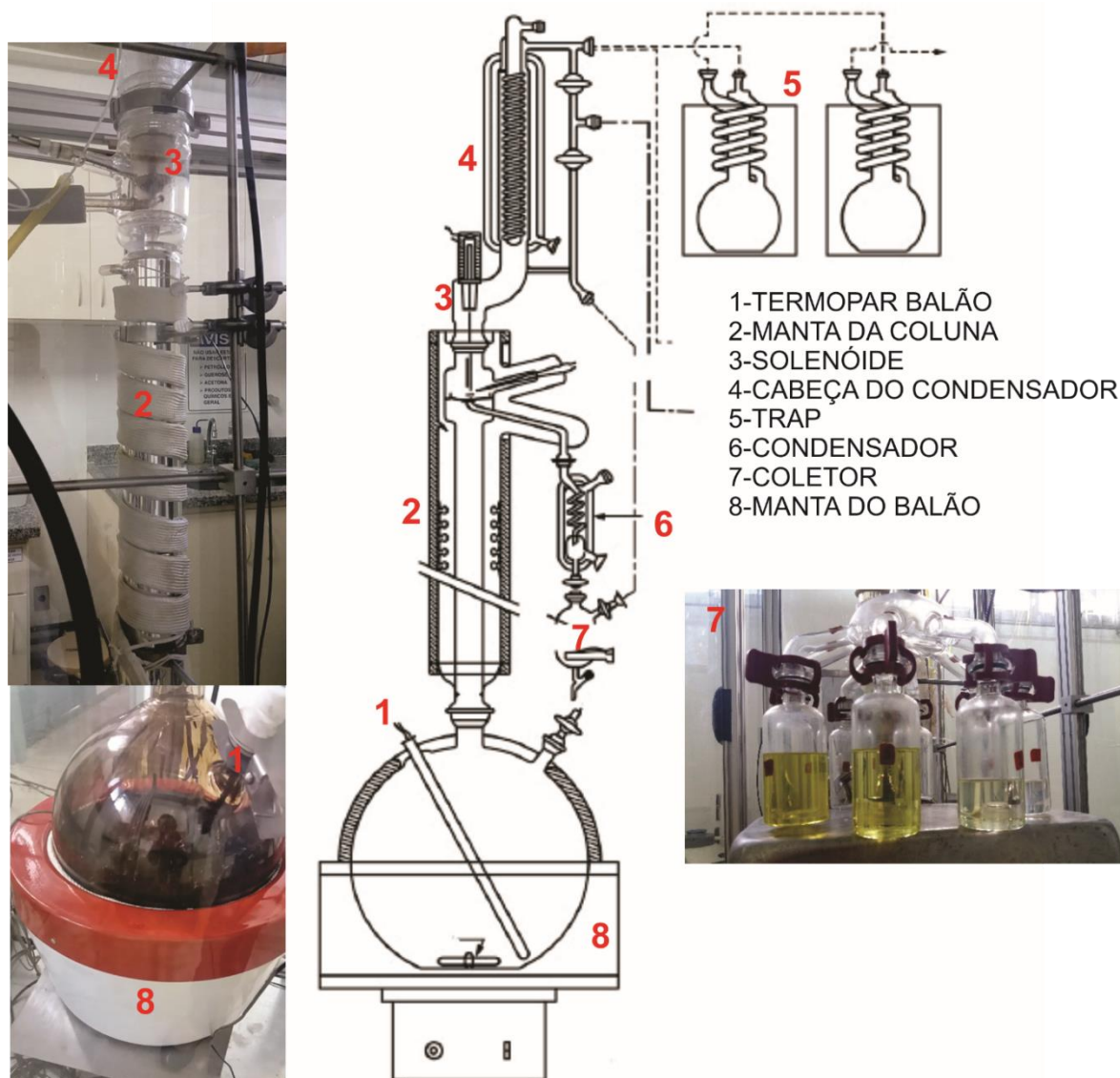


Figura 11. Ilustração vidrarias unidade de destilação

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Antes de iniciar as destilações, foi necessário verificar se o petróleo apresentava menos de 1,0 % v/v de água na sua composição para ser destilado, uma vez que a unidade não está equipada para a etapa de desidratação do óleo. Dessa maneira, esse excesso de água pode gerar projeções no interior do balão durante a operação de destilação podendo danificar o sistema e gerar uma possível explosão.

O procedimento de destilação manual para retirada dos cortes foi realizado em 3 dias para segurança do processo, haja vista que é necessário aguardar o resfriamento da unidade e do óleo para iniciar outra etapa da destilação atmosférica a pressão

reduzida. Inicialmente, o sistema começou funcionando à pressão atmosférica de 760 Torr (mmHg), a carga com óleo é inserida num balão, a qual é colocada no fundo da unidade e fica envolta por mantas de aquecimento e é encaixada na coluna. Deve-se certificar a correta vedação do encaixe entre balão e coluna para que não haja perdas de massas.

Teoricamente, o ensaio ASTM D 2892 remove, inicialmente, a parte leve do petróleo (dos hidrocarbonetos mais leves que o butano), etapa chamada de *desbutanização* mantendo-se a temperatura do condensador a -20°C , retirando-se os leves em um *trap* (recipiente de captura tipo uma armadilha) resfriado com gelo seco, que são quantificados e analisados por cromatografia gasosa. Contudo, essa etapa não é realizada nas unidades manuais devido à quantidade da carga (em torno de 3 litros) ser muito menor do que a utilizada em uma unidade automática (cerca de 15 litros).

Antes de iniciar o aquecimento, o banho do condensador do topo (principal), do condensador lateral por onde passa as frações coletadas, e o banho do *trap*, chegaram às suas temperaturas de operação para controlar a correta retirada das frações. No primeiro e segundo dias, as temperaturas adotadas nos banhos foram as seguintes: banho principal -20°C , banho Lateral 10°C e no terceiro dia, banho principal e lateral a 30°C . O banho do *trap* é sempre ligado na menor temperatura de operação do equipamento, no caso -45°C .

O óleo cru foi progressivamente aquecido até uma temperatura final de 310°C , com um gradiente de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Acima dessa temperatura, pode ocorrer o fenômeno de craqueamento do óleo, por isso, nos dias subsequentes foi necessário continuar o ensaio a uma pressão reduzida a fim de que se possa retirar mais frações do óleo sem alterar as reais características do mesmo. Desta forma, a carga foi resfriada naturalmente de um dia para o outro. No segundo dia, a carga foi submetida ao aquecimento sob pressão de 100 Torr e no terceiro dia sob pressão de 2 Torr, atingindo, assim, uma temperatura final de corte de 400°C (temperatura equivalente atmosférica –TEA). Nas etapas sob pressão de 760 e 100 Torr, utiliza-se uma taxa de refluxo de 5:1 e, na última etapa, sob pressão de 2 Torr, emprega-se uma taxa de refluxo de 2:1 para retirada dos cortes.

Todas as frações coletadas foram pesadas e suas densidades determinadas, montando-se ao final da destilação a curva de PEV com os dados obtidos. Além disso, foram pesados: a carga do óleo; as frações; as vidrarias utilizadas; os resíduos

capturados no *trap* a cada dia de destilação, com o objetivo de realizar um balanço de massas do sistema e verificar se não houve perdas excessivas que poderiam interferir na obtenção da curva de PEV.

Utilizou-se os mesmos intervalos de temperatura dos cortes das frações da unidade automática para realizar os cortes das frações nas unidades manuais.

3.2. Amostras para os modelos de calibração

A quantidade de amostras utilizadas para formar o conjunto de calibração dos modelos quimiométricos NIR e MIR foram, respectivamente, 100 e 101. Essas amostras foram fornecidas pelo CENPES/PETROBRAS e destiladas segundo a norma ASTM D 2892, tendo sido obtidas em unidade automática de destilação, provenientes de 10 diferentes petróleos, com densidade API dessas amostras variando entre 14,4 e 68,6.

A quantidade de amostras utilizadas para formar o conjunto de previsão dos modelos quimiométricos NIR e MIR foram, respectivamente, de 42 e 43 amostras. As amostras foram obtidas na unidade manual 1 do Laboratório de Destilação do LabPetro seguindo a norma ASTM D 2892, provenientes da destilação do petróleo A e B, destilados em duplicata, com densidade API dessas amostras variando entre 24,8 e 64,6.

3.3. Densidade API

Para as amostras obtidas de destilações manuais, a densidade API de cada amostra foi determinada pela injeção de uma alíquota no analisador do densímetro automático digital Anton Paar modelo DMA 5000, conforme o método de referência ASTM D4052, na temperatura de 20°C. As amostras fornecidas pelo CENPES, já vieram determinados os dados de densidade API a 20°C.

3.4. Espectrometria no Infravermelho

Os espectros NIR e MIR de todas as amostras foram determinados no mesmo equipamento do Laboratório de Instrumentação do LabPetro/UFES.

Os espectros NIR foram obtidos no modo absorbância utilizando o espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, na faixa de trabalho de 10000 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 128 varreduras por amostra. Para a leitura, uma alíquota da amostra é depositada numa cubeta de vidro utilizando-se menos de 1 mL de amostra.

Os espectros MIR foram obtidos no modo absorbância utilizando o espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com uma célula horizontal de ATR constituída de ZnSe seleneto de zinco com ângulo de incidência de 45°, de 80 mm de comprimento, 10 mm de largura, 4 mm de espessura e 10 reflexões fabricado pela Pike Technologies, na faixa de trabalho de 4000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 32 scans por amostra. Anteriormente à obtenção do espectro de cada amostra, foi feito o *background* utilizando-se o ar como referência para correção da linha de base. Para essa análise é necessário em torno de 1 mL de amostra.

3.5. Desenvolvimento dos Modelos

A organização da modelagem deve seguir algumas etapas segundo orientações da ASTM E 1655-05. Primeiramente, realizou-se o pré-tratamento dos dados, que consiste numa avaliação visual do perfil dos espectros fornecidos a fim de verificar se não há erros grosseiros de leitura que podem ser observados no gráfico de absorbância. Após essa etapa, foi feita a separação das amostras dividindo-as em conjuntos de calibração (70%) e predição (30%) seguindo o conceito do algoritmo Kennard-Stone (KENNARD, 1969).

Em seguida, pode-se fazer algum dos pré-processamento nos dados com o objetivo de transformar os espectros originais, removendo, assim, variações sistemáticas não desejadas dos espectros, como mudança na linha de base, mudança de espalhamento e fatores externos não controláveis, dessa maneira então,

conseguir-se extrair uma quantidade maior de informações úteis para interpretação dos modelos (BARNES et al., 1989; FEARN et al., 2009; RINNAN et al., 2009; SAVITZKY; GOLAY, 1964; ZHANG, 2010). Para os modelos desenvolvidos neste trabalho, os dados foram centrados na média sem nenhum pré-processamento.

Em seguida, desenvolveu-se a calibração com o modelo PLS. A validação desses modelos foi realizada com o método da validação interna chamado de validação cruzada (do inglês, *cross validation*), no qual as próprias amostras do conjunto de calibração são utilizadas para validação do modelo. O procedimento de separação das amostras pelo método de validação cruzada foi o 5-fold, o qual dividiu as n amostras de calibração em 5 subconjuntos mutuamente exclusivos de mesmo tamanho (BAUMANN, 2003; SHAO, 1993). Ao final desse procedimento, a validação cruzada mostra o número de variáveis latentes ótimas para construção do modelo correspondendo ao menor valor da raiz quadrada do erro quadrático médio de Validação Cruzada (RMSECV) e coeficiente de determinação R_{cv}^2 mais próximo de 1.

Os modelos foram desenvolvidos utilizando o software MatLab® versão 7.9.0.529 (R2009b) (The Mathworks, Natick, MA, USA) e algoritmos internos desenvolvidos pelo Grupo de Quimiometria do LabPetro com auxílio de um pacote de funções PLS selecionados pelo grupo.

A validação foi testada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito que seguem normas específicas, como a ASTM E1655 e conceitos teóricos fundamentados em várias publicações científicas (CURRIE, 1999; FERRÉ; FABER, 2003; KALIVAS, 2005; LOBER et al., 1997; OLIVIERI et al., 2006; RODRIGUEZ et al., 1993, VALDERRAMA et al., 2009).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Comparação dos resultados das destilações nas unidades manuais e automática do LabPetro

As curvas de PEV das destilações manuais foram comparadas com as obtidas na unidade automática modelo AUTODEST 800AC da empresa i-Fischer. Todas os sistemas de destilação pertencem ao LabPetro.

4.1.1. Unidade de destilação manual 1 em relação a unidade automática

Esses testes foram feitos com os petróleos A e B. A Figura 12 (a) e (b) mostram o comportamento das destilações dos dois petróleos A e B nos dois tipos de unidades, automática e manual (Dest1). Pode-se observar que os perfis das curvas de PEV das amostras de petróleo A e B, destiladas em duplicata, na unidade manual 1 se assemelham e quase se sobrepõem a curva de PEV da destilação na unidade automática utilizada como referência.

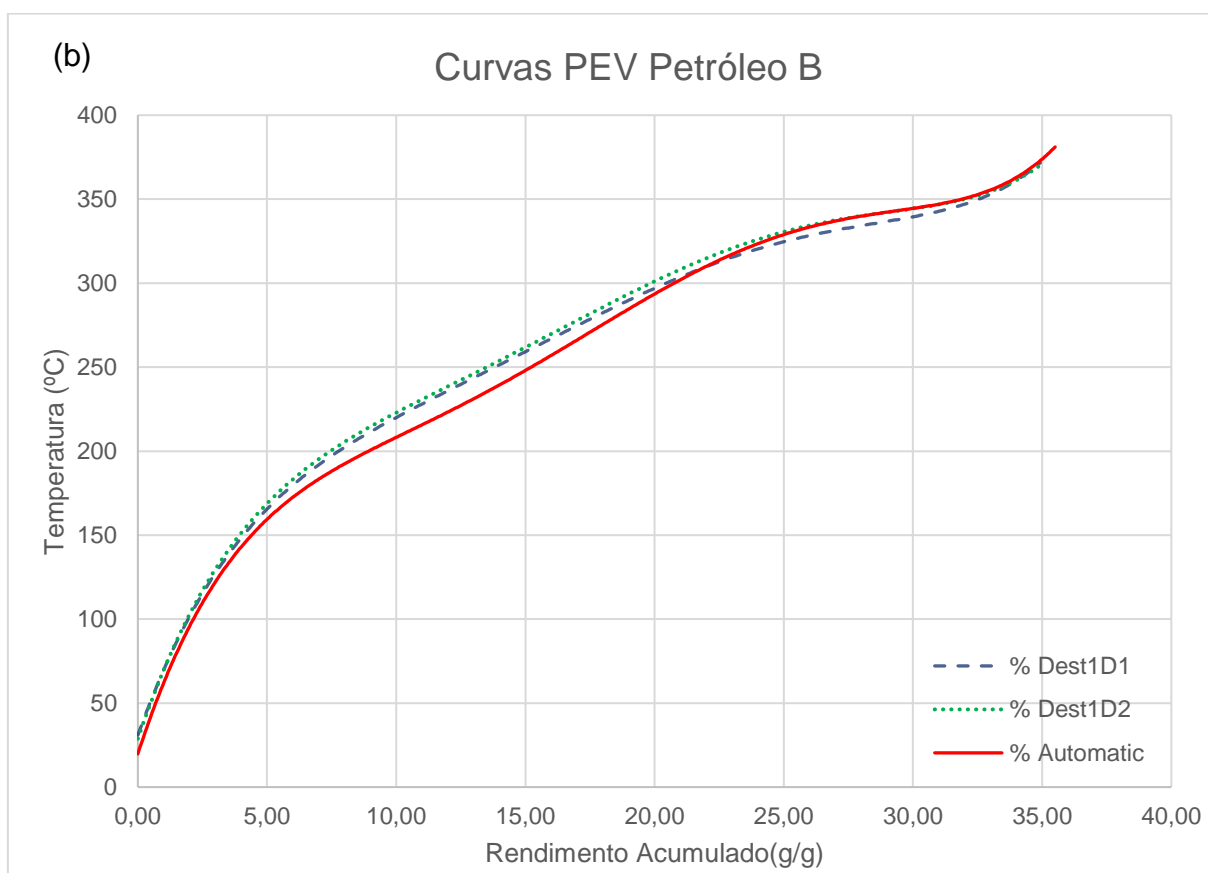
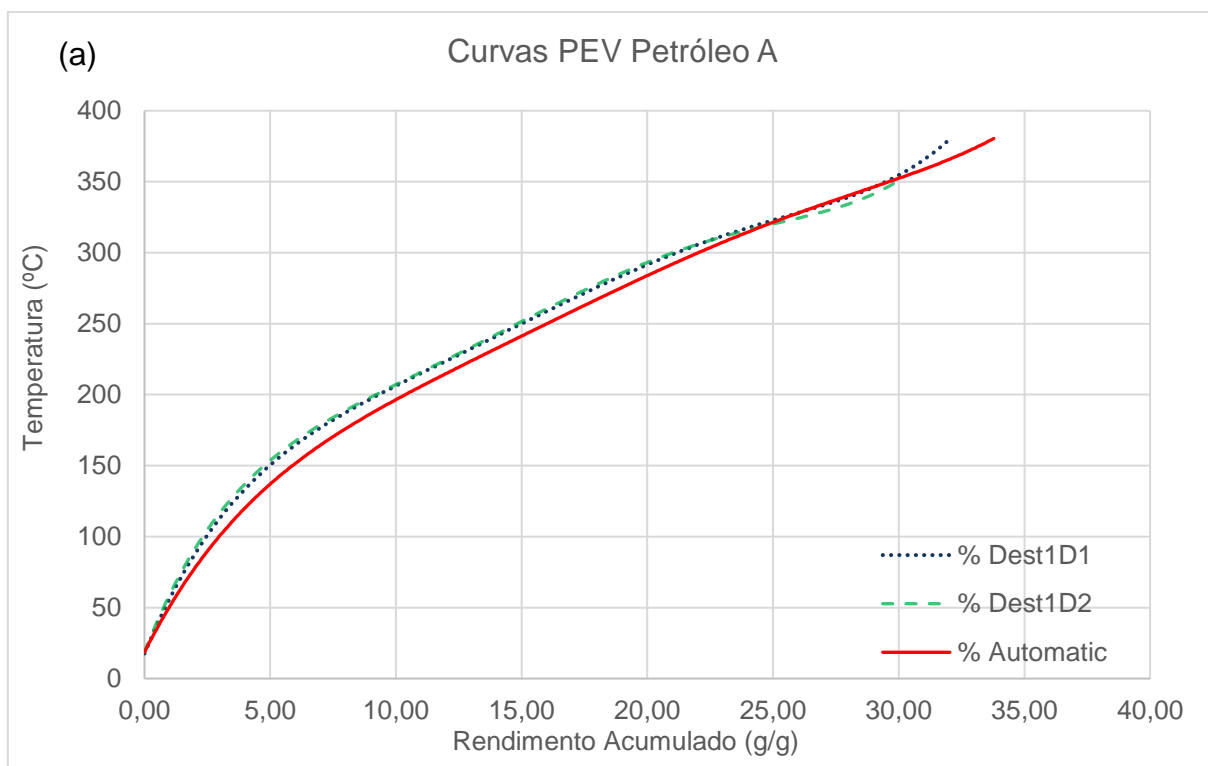


Figura 12. Curvas PEV das destilações dos Petróleo (a) A e (b) B na unidade manual 1 e automática

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Realizou-se o ajuste de cada curva por meio de uma função polinomial de quinto grau, seguindo o ajuste utilizado por Fahim (2010).

Na unidade automática, a função ajustada para as amostras de petróleo A e B com seus coeficientes de determinação foram respectivamente: $y_A = 4 \times 10^{-5}x^5 - 0,0044x^4 + 0,1618x^3 - 2,9273x^2 + 34,772x + 18,69$ e $R_A^2 = 0,9991$; $y_B = 10^{-4}x^5 - 0,0094x^4 + 0,3295x^3 - 5,3008x^2 + 47,31x + 19,75$ e $R_B^2 = 0,9916$.

Na unidade manual 1, para as amostras de petróleo A e B, foram encontrados os respectivos coeficientes de determinação: $R_{A_{Destilação1}}^2 = 0,9993$; $R_{A_{Destilação2}}^2 = 0,9988$; $R_{B_{Destilação1}}^2 = 0,9832$ e $R_{B_{Destilação2}}^2 = 0,9849$. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) indicam que foi realizado um bom ajuste dos dados com o polinômio de quinto grau.

Ao final de cada destilação foi realizado o balanço de massas do sistema, a fim de verificar se houve perdas que pudessem mascarar as reais quantidades de massa que deveriam ser coletadas em cada corte de petróleo. Para as destilações com o petróleo A obteve-se 0,52% e 0,35% de perda mássica para primeira e segunda destilações, respectivamente, e para o petróleo B obteve-se 1,05% para segunda destilação e para a primeira destilação do petróleo B houve quebra de vidraria que impossibilitou esse cálculo. A norma recomenda que a perda mássica aceitável seja em torno de 0,5%, logo apenas as destilações do petróleo A encontram-se dentro do aceitável. No entanto, é importante destacar que a unidade de destilação manual 1 tem limitações para coletar leves e não realiza a desidratação do óleo, podendo esses fatores terem contribuído na perda maior de massa apresentada na destilação do petróleo B.

A unidade de destilação manual 1, também, foi avaliada através do teste de reprodutibilidade por meio das destilações realizadas dos petróleos A e B. Segundo a norma ASTM D 2892, dois resultados são reprodutíveis quando os ensaios realizados em um mesmo petróleo por diferentes operadores e em diferentes laboratórios apresentam uma diferença em seus resultados menores do que as descritas na Tabela 6, conforme dados presentes no Trabalho de Malacarne (2008) que contou com auxílio de profissionais do CENPES/PETROBRAS que é referência em destilação de petróleo.

Estas diferenças são calculadas sobre a porcentagem de massa ou volume retirado a cada fração. Esta comparação foi realizada para cada amostra de petróleo, separadamente, primeiro analisou-se as destilações do petróleo A, e depois fez-se o mesmo processo para o petróleo B, fazendo a diferença entre os dados dos cortes das frações das destilações na unidade manual 1 e os respectivos cortes obtidos na unidade automática utilizada como referência, esse teste só foi possível porque essas frações foram retiradas nas mesmas temperaturas de corte utilizadas pela unidade automática.

Tabela 6. Valores de reprodutibilidade entre unidades de destilação com mesmo petróleo

Pressão	% massa	% volume
Atmosférica	1,2	1,2
Reduzida	1,4	1,5

Fonte: Malacarne (2008).

Os resultados marcados de vermelho na Tabela 7 representam os cortes das destilações do petróleo A com suas diferenças superiores ao recomendado na norma ASTM D 2892, encontrando-se fora da faixa de reprodutibilidade. Estes pontos são referentes ao último corte das duas destilações do Petróleo A. Nesta etapa com a pressão reduzida de 2 mmHg a retirada do destilado deve ocorrer com um refluxo de 2:1. No decorrer da destilação com esse petróleo A na unidade manual 1, teve-se dificuldade em controlar a retirada dos cortes por causa das inundações de frações no topo da coluna mantendo-se assim o refluxo fechado para evitar contaminação do corte, isso acontece devido ao petróleo A ser pesado apresentando assim um maior percentual de frações nas faixas de temperatura a 2 mmHg.

Tabela 7. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest1 e Automática do Petróleo A

Temperatura (°C)	% massa			Diferença	
	Automática	Dest1D1	Dest1D2	Dest1D1- Automática	Dest1D2- Automática
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
80	1,75	1,60	1,41	-0,16	-0,34
110	1,90	1,23	1,38	-0,67	-0,52
140	1,60	1,53	1,26	-0,07	-0,34
170	2,35	2,63	2,63	0,28	0,29
190	1,84	1,21	1,50	-0,62	-0,33
210	1,85	1,96	2,07	0,10	0,21
240	3,31	3,38	2,87	0,08	-0,43
270	3,94	4,10	4,14	0,16	0,21
290	2,04	1,99	2,65	-0,05	0,61
320	4,64	5,07	4,60	0,43	-0,04
350	4,04	4,61	5,43	0,58	1,39
380	4,53	2,75	-	-1,78	-

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Os resultados marcados de vermelho na Tabela 8 representam os cortes das destilações do petróleo B com suas diferenças superiores ao recomendado na norma ASTM D 2892, encontrando-se fora da faixa de reprodutibilidade. O último corte foi realizado a 380 °C na unidade automática, contudo na unidade manual as duas destilações realizadas só alcançaram a temperatura máxima de 370 °C no último corte, impossibilitando realizar uma comparação fidedigna. A diferença do corte de 320°C na primeira destilação em relação a automática e o do corte de 350°C na segunda destilação em relação a automática foram maiores do que o recomendado devido a problemas operacionais durante a destilação. Nesses cortes, com a pressão reduzida de 2 mmHg, a retirada do destilado deve ocorrer com um refluxo de 2:1. No decorrer da destilação com esse petróleo B na unidade manual 1, teve-se dificuldade em controlar a retirada dos cortes por causa das inundações de frações no topo da coluna mantendo-se assim o refluxo fechado para evitar contaminação do corte,

entretanto nem sempre se consegue evitar a passagem do destilado aumentando-se o volume coletado em alguns cortes, como por exemplo, nos de 380 °C. Isso acontece devido ao petróleo B ser pesado apresentando assim um maior percentual de frações nas faixas de temperatura a 2 mmHg.

Tabela 8. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest1 e Automática do Petróleo B

Temperatura (°C)	% massa			Diferença	
	Automática	Dest1D1	Dest1D2	Dest1D1- Automática	Dest1D2- Automática
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
80	0,82	0,32	0,39	0,50	0,43
110	1,58	2,32	2,19	-0,74	-0,61
140	1,62	0,66	0,56	0,97	1,06
170	2,38	2,06	2,00	0,32	0,38
190	1,90	1,72	1,76	0,18	0,14
210	1,68	1,70	1,76	-0,03	-0,09
240	3,38	3,98	3,29	-0,59	0,09
270	4,12	3,63	3,95	0,49	0,17
290	1,73	1,86	2,20	-0,13	-0,47
320	5,67	7,10	5,70	-1,43	-0,04
350	5,30	6,38	7,34	-1,09	-2,04
370/380	5,34	3,21	3,86	2,14	1,48

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.1.2. Unidade de destilação manual 2 em relação a unidade automática

A Unidade de Destilação Manual 2 (Dest2) fica localizada no prédio do LabServ pertencente ao LabPetro. Nela tem sido desenvolvido um projeto para implantar um sistema de aquecimento automático por meio de interface computacional, para posteriormente estar acoplando um equipamento portátil de infravermelho na unidade que possibilite o desenvolvimento de um sistema de leitura online utilizando análise

multivariada de dados para determinar propriedades físico-químicas, iniciando os testes pela determinação da densidade. Essas etapas faziam parte da ideia inicial do projeto de mestrado, contudo devido ao histórico de destilações já realizadas na unidade sem conseguir ajustar o sistema conforme a norma ASTM D 2892, foi necessário realizar mais uma série de destilações para tentar identificar os problemas e ajustar a unidade antes de continuar o projeto de automatização do sistema.

Nesses novos ensaios foram utilizados os petróleos A; B e C, todos classificados como óleos pesados. Sabe-se que para comprovar se o perfil de uma curva PEV é semelhante a outro é necessário realizar testes, como o teste de reprodutibilidade realizado na unidade de destilação 1. Contudo, antes de realizar esse teste é necessário que pelo menos visualmente as curvas das destilações tenham alguma semelhança. Dessa forma, as primeiras destilações só foram feitas análise visual por que as curvas destoarem muito do perfil de referência obtido na unidade de destilação automática. As curvas de PEV das destilações realizadas dos petróleos A; B e C, encontram-se nas Figuras 1; 2 e 3, os dados das curvas foram ajustados por uma linha de tendência polinomial de quinto grau, seguindo o ajuste utilizado por Fahim (2010).

A primeira hipótese de problema na unidade foi a possibilidade do sistema de aquecimento semiautomatizado instalado pudesse estar *craqueando* o óleo, dessa forma produzindo mais volume de frações em cada corte. Diante disso, foi retirada a semiautomatização da unidade para realizar um teste em que as mantas de aquecimento do óleo fossem controladas manualmente. Como pode-se observar, na Figura 13, analisando-se os rendimentos acumulados dos cortes sempre na mesma temperatura, a curva com legenda “Dest2D2massa controle manual das mantas” até os 190 °C apresenta rendimento acumulado próximo ao da curva automática, apresentando boa reprodutibilidade conforme mostra a Tabela 9, contudo a partir da temperatura de 190°C, o seu rendimento acumulado se manteve superior ao da curva automática, adicionando um erro ao rendimento acumulado das temperaturas dos cortes do segundo e terceiro dia de destilação, mesmo retirando-se o aquecimento semiautomatizado. Então, descartou-se que esse fosse o problema da unidade.

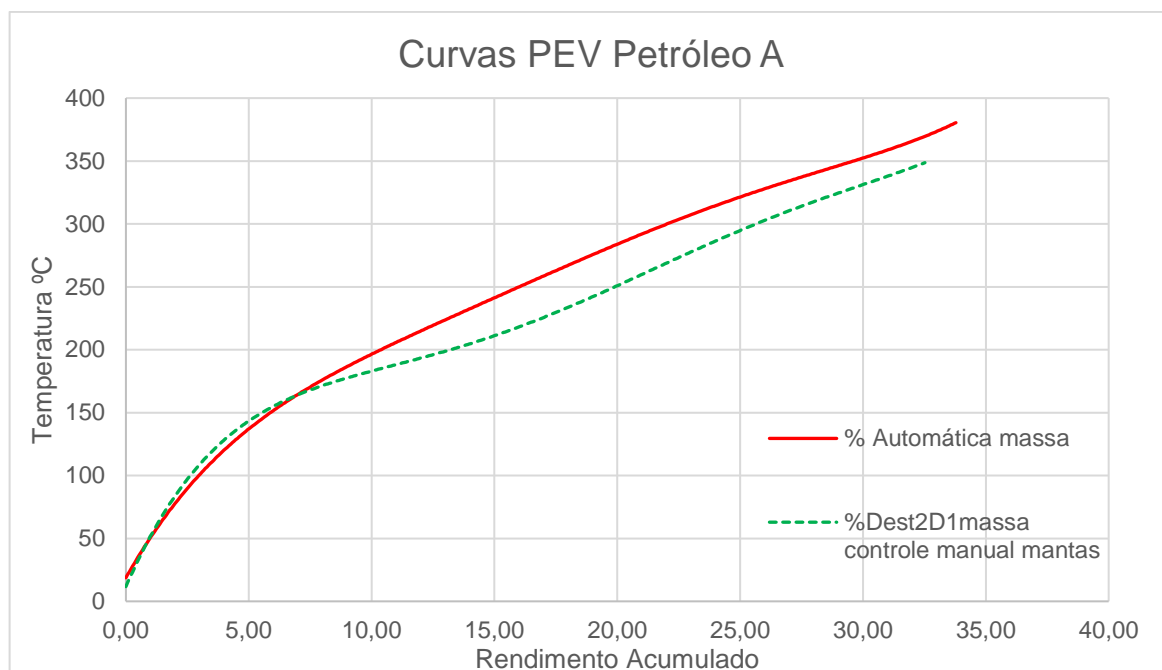


Figura 13. Curvas de PEV das destilações do Petróleo A

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tabela 9. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest2 e Automática do Petróleo A

Temperatura (°C)	Automática	Dest2D1	Diferença Dest2D1-Automática
15	0,00	0,00	0,00
80	1,75	2,10	0,35
110	1,90	1,05	-0,85
140	1,60	1,40	-0,20
170	2,35	2,51	0,17
190	1,84	4,91	3,07
210	1,85	2,70	0,85
240	3,31	4,64	1,33
270	3,94	2,92	-1,02
290	2,04	1,25	-0,79
320	4,64	5,47	0,83
350	4,04	3,56	-0,47
380	4,53	-	-

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Como o rendimento acumulado do segundo e terceiro dia mostrou-se superior ao da curva da automática, levantou-se a hipótese do sistema de pressão estar fazendo uma pressão superior ao mostrado na leitura do equipamento e, dessa forma, esse fator estaria provocando a retirada de mais frações. Logo, retirou-se todo o sistema de pressão da unidade manual 1 (Dest1) que opera corretamente e o colocou na unidade manual 2 (Dest2). Utilizando-se agora a amostra do petróleo B, comparando-se com a curva de referência do petróleo B, analisando-se os rendimentos acumulados dos cortes sempre na mesma temperatura, ao final de mais uma destilação, pode-se observar na Figura 14 que a nova curva de PEV obtida de legenda “Dest2D1massa” continuou com rendimento acumulado superior a curva da automática, a partir dos 190 °C, conforme dados da Tabela 10, sendo o mesmo comportamento observado quando removeu-se o aquecimento semiautomatizado da unidade sem mudar o sistema de pressão. Então, descartou-se que o sistema de pressão fosse o problema da unidade.

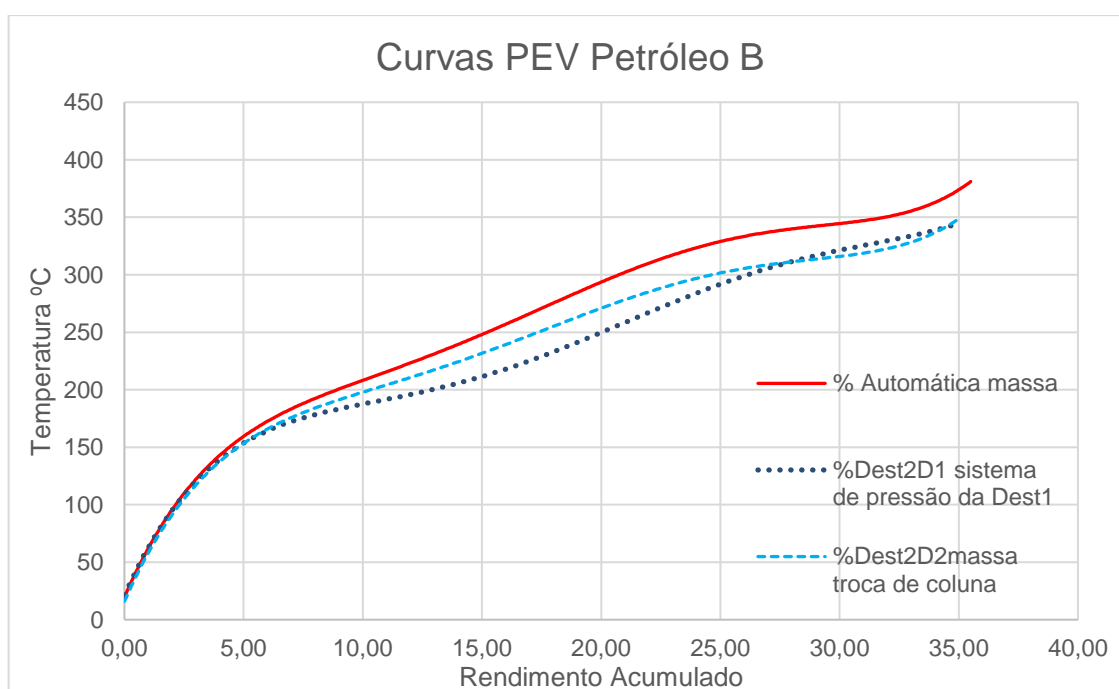


Figura 14. Curvas de PEV das destilações do Petróleo B

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Também, foi possível observar que o último corte do petróleo B foi realizado a 380 °C na unidade automática, enquanto, na unidade manual 2 as duas destilações

realizadas só alcançaram a temperatura máxima de 345 °C no último corte, impossibilitando realizar uma comparação fidedigna desse último intervalo, pois o corte deveria ter sido retirado a 350 °C para poder comparar com o corte de 350 °C da unidade automática.

Tabela 10. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest2 e Automática do Petróleo B

Temperatura (°C)	% massa			Diferença	
	Automática	Dest2D1	Dest2D2	Dest2D1- Automática	Dest2D2- Automática
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
80	0,82	1,13	1,57	0,31	0,75
110	1,58	1,73	1,40	0,15	-0,18
140	1,62	1,14	0,76	-0,48	-0,86
170	2,38	2,65	2,77	0,27	0,39
190	1,90	4,72	3,18	2,82	1,28
210	1,68	2,85	1,88	1,18	0,21
240	3,38	4,33	3,88	0,94	0,50
270	4,12	4,89	5,45	0,77	1,34
290	1,73	0,69	1,25	-1,04	-0,47
320	5,67	3,29	5,14	-2,37	-0,53
345/350	5,30	7,65	7,82	2,36	2,53
380	5,34	-	-	-	-

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Levantou-se a hipótese de que a coluna pudesse ter algum problema de fabricação, ou não fosse adequada para o tamanho da unidade. A coluna é essencial para efetiva separação das frações, uma vez que ela é responsável pela eficiência da troca de calor entre sua superfície e o produto de interesse. Encontrando uma superfície, o vapor realiza troca de calor, podendo ou não voltar ao seu estado líquido. Se voltar ao estado líquido precisa receber mais energia térmica para voltar a forma de vapor e ir ascendendo até o último prato da coluna e encontrar o topo aonde irá se condensar e será separado como fração. Dessa forma, foi feita a substituição da coluna para verificar se a coluna utilizada estava sendo eficiente comparando com uma coluna que

desempenhava destilações conforme a norma ASTM D 2892, levou-se então a coluna da unidade de destilação manual 1 (Dest1) e a instalou na unidade de destilação manual 2 (Dest2).

Pode-se observar, na Figura 14, na curva com legenda “Dest2D2massa”, que o perfil da destilação ficou mais semelhante com o da curva automática e verifica-se na Tabela 11, que a destilação se encontra dentro dos valores recomendados para reprodutibilidade da Tabela 6. Contudo continuando a análise dos dados da Tabela 11, notou-se também, que nas temperaturas de 190 °C e 270 °C, as diferenças de %massa foram, respectivamente, de 1,28 e 1,37, as quais foram no geral bem maiores comparadas com as demais diferenças e próximas ao limite máximo recomendado como aceitável para reprodutibilidade que é de 1,4% em massa. Então, seria interessante realizar mais uma destilação com essas mesmas condições operacionais para analisar melhor essas mudanças observadas com a troca de coluna que estavam prejudicando o correto ajuste da unidade de destilação manual 2 (Dest2). No entanto, devido a circunstâncias operacionais, foi necessário continuar os testes com o petróleo C.

Na Figura 15, é apresentado os resultados das destilações realizadas com o petróleo C.

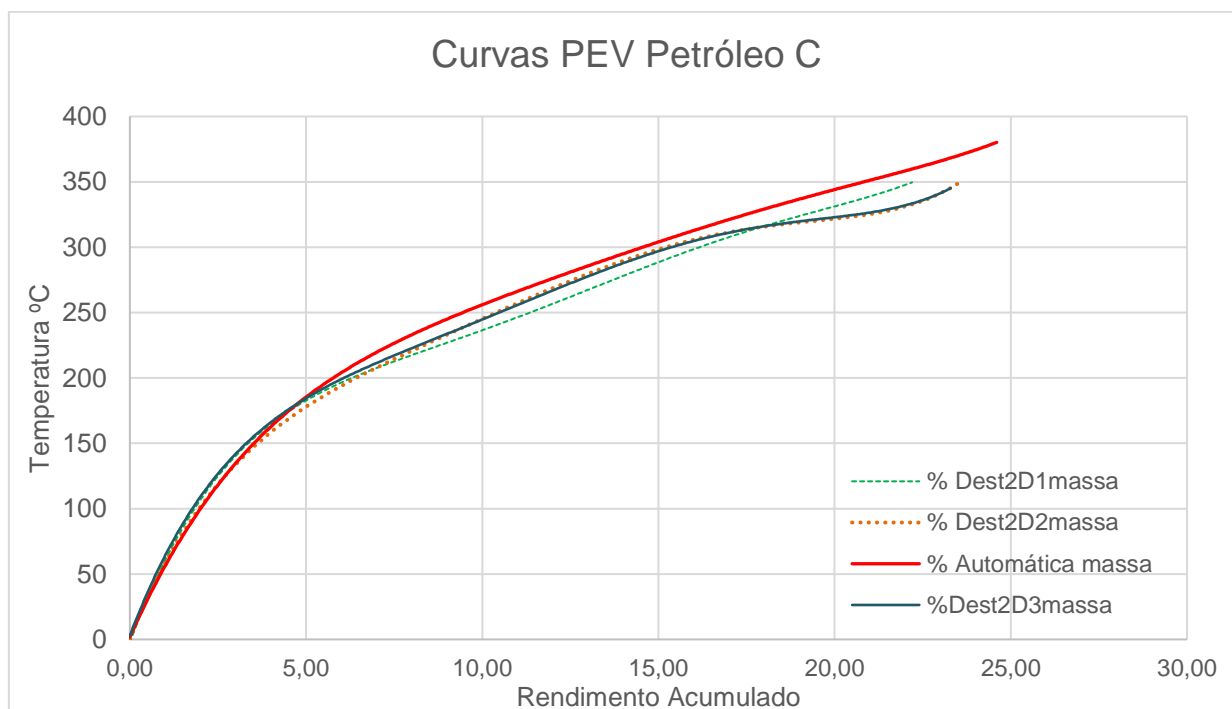


Figura 15. Curvas de PEV das destilações do Petróleo C

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A primeira curva obtida da destilação com o petróleo C foi a de legenda “Dest2D1massa”. Embora a troca da coluna já tivesse mostrado uma melhora nos resultados da destilação, quando se analisou a Tabela 11, observou-se a existência de outra temperatura (240 °C) com valor da diferença entre a quantidade de destilado da unidade manual 2 e a da unidade automática (1,91) ainda acima do recomendado para o teste de reprodutibilidade na Tabela 6.

Tabela 11. Dados de % em massa dos cortes das destilações na unidade Dest2 e Automática do Petróleo C

Temperatura (°C)	%massa				Diferenças		
	Auto.*	Dest2 D1	Dest2 D2	Dest2 D3	Auto.- Dest2D1	Auto.- Dest2D2	Auto.- Dest2D3
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
80	1,40	1,64	1,48	1,27	0,24	0,08	-0,13
110	0,90	0,29	0,63	0,59	-0,61	-0,27	-0,31
140	1,00	0,95	1,18	1,21	-0,05	0,18	0,21
170	1,00	1,31	1,34	1,39	0,31	0,34	0,39
190	0,90	1,49	1,31	0,94	0,59	0,41	0,04
210	1,10	1,18	1,08	1,28	0,08	-0,02	0,18
240	2,30	4,21	2,53	2,64	1,91	0,23	0,34
270	2,90	1,82	2,27	2,99	-1,08	-0,63	0,09
290	1,70	2,00	2,59	2,16	0,30	0,89	0,46
320	3,90	3,82	4,63	4,31	-0,08	0,73	0,41
345/350	3,60	3,48	4,54	4,52	-0,12	0,94	0,92
370	3,90	-	-	-	-	-	-
380	2,90	-	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: Auto.*=Automática.

Diante desses resultados, buscou-se identificar no sistema mais algum componente para melhorar o ajuste na reprodução da curva nessa unidade. Observou-se que as dimensões do copo coletor de fração da unidade manual 2 (Dest2) era diferente, sendo maior que o da unidade manual 1 (Dest1), podendo ser esse o fator da coleta

de mais fração de destilado que estaria levando a aumentar o rendimento acumulado nos cortes, uma vez que no segundo e terceiro dia, é comum acontecer algumas inundações de fração no topo da unidade.

Nesse caso, realizou-se mais duas destilações, com a troca do sistema do condensador, tirando o da unidade de destilação manual 1 (Dest1) e o instalando na unidade manual 2 (Dest2).

Na Figura 15, curva com legenda “Dest2D2massa”, observa-se que a curva da destilação quase alcança a curva de referência da automática em grande parte da faixa de temperatura de operação da destilação, além de que todos os cortes apresentaram reprodutibilidade dentro do recomendado, até o da temperatura de 240 °C que estava fora do limite no teste anterior. Infere-se dessa maneira, que a troca do sistema coletor de frações melhorou o ajuste do sistema. Na última destilação realizada, curva com legenda “Dest2D3massa”, Figura 15, anexou-se novamente o sistema de semiautomatização do aquecimento do óleo na unidade, e o comportamento da destilação apresentou perfil aparentemente igual ao da curva com legenda “Dest2D2massa” sem a semiautomação do aquecimento. Além disso, observa-se na Tabela 11 que a diferença entre os valores de rendimento dos cortes da curva com legenda “Dest2D3massa”, Figura 15, em relação aos valores da curva automática estão dentro dos valores de reprodutibilidade, sendo o maior deles o do último corte que acaba tendo problemas operacionais pelas inundações na unidade devido a quantidade de frações de destilado desse tipo de petróleo nas temperaturas mais altas a 2 mmHg. Dos petróleos utilizados, a amostra C, foi a mais pesada, tendo um percentual maior de frações de destilados para retirar à 2 mmHg que os petróleos A e B. E essa característica acaba prejudicando a retirada dos últimos cortes devido a inundação de frações no topo da coluna, por causa do volume maior a ser retirado, mantendo-se assim o refluxo fechado para evitar contaminação do corte. Logo, por essa dificuldade, também, faz com que o sistema não consiga alcançar a temperatura dos últimos cortes por ter volume de frações de temperatura menores ainda dentro no sistema.

Comparando as duas últimas destilações com e sem automatização, verifica-se que o aquecimento implementado manteve um bom comportamento da destilação. Diante de todos os testes realizados, verificou-se que o problema da unidade de destilação

manual 2 (Dest2) é ocasionado pelo dimensionamento inadequado das vidrarias que compõem a unidade de destilação.

4.2. Calibração Multivariada: Associação de amostras

Diante dos resultados apresentados e discutidos no título de comparação das destilações nas unidades, a calibração multivariada será realizada apenas com dados provenientes das destilações da unidade de destilação manual 1 (Dest1), pois pode-se verificar uma boa reprodutibilidade das destilações de PEV na unidade manual 1.

As amostras foram divididas em dois grupos, um de calibração e outro de previsão, seguindo a ideia do algoritmo de separação de *Kennard-Stone* o qual dividi as amostras de um mesmo grupo de dados em dois conjuntos, deixando 70% das amostras para o conjunto de calibração e 30% das amostras para o conjunto de previsão.

Utilizou-se as amostras provenientes das 4 destilações realizadas na unidade de destilação manual 1 para montar o conjunto de previsão, na Tabela 12, é apresentada a densidade API dessas amostras. Para o conjunto de calibração utilizou-se amostras de destilados obtidos de 10 diferentes petróleos provenientes de destilações em unidade automática.

Durante o desenvolvimento dos modelos, como não se sabia o número ótimo de variáveis latentes, efetuou-se, inicialmente, o cálculo da estimativa dos erros com 10 variáveis latentes com objetivo de encontrar o número ótimo de variáveis latentes (LVs) em que fosse possível minimizar os erros no desenvolvimento dos modelos PLS. Esse cálculo foi realizado por meio de algoritmos e funções através do software MatLab, como descrito no título da metodologia.

Tabela 12. Amostras utilizadas nos modelos PLS desenvolvidos

Amostras	Densidade API	Amostras	Densidade API	Amostras	Densidade API
1	63,8	16	47,3	31	31,1
2	58,9	17	43,3	32	27
3	55,5	18	39,6	33	24,8
4	50,7	19	36,3	34	64,1
5	47,3	20	37,1	35	58,3
6	42,8	21	34,9	36	52,6
7	39,1	22*	32,8	37	46,8
8	36	23	64,6	38	43,3
9	37,1	24	58,9	39	39,5
10	34,3	25	52,9	40	35,8
11	32,8	26	47,2	41	33,4
12	63,7	27	43,6	42	30,8
13	58,7	28	39,6	43	26,7
14	56	29	35,6		
15	50,9	30	31,7		

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: *somente no modelo MIR.

4.2.1. Modelo PLS com dados dos espectros NIR

Utilizou-se 100 amostras para formar o conjunto de calibração e 42 para formar o conjunto de previsão para o desenvolvimento dos modelos PLS com os dados dos espectros de NIR. Essas amostras foram plotadas em um gráfico para realizar uma análise visual antes de iniciar a calibração, conforme mostrado na Figura 16, a curva "amostra 33" divergiu de todas as outras, estando com um perfil bem diferentes das demais, logo, essa amostra foi considerada como anômala (*outlier*) e removida do conjunto de calibração.

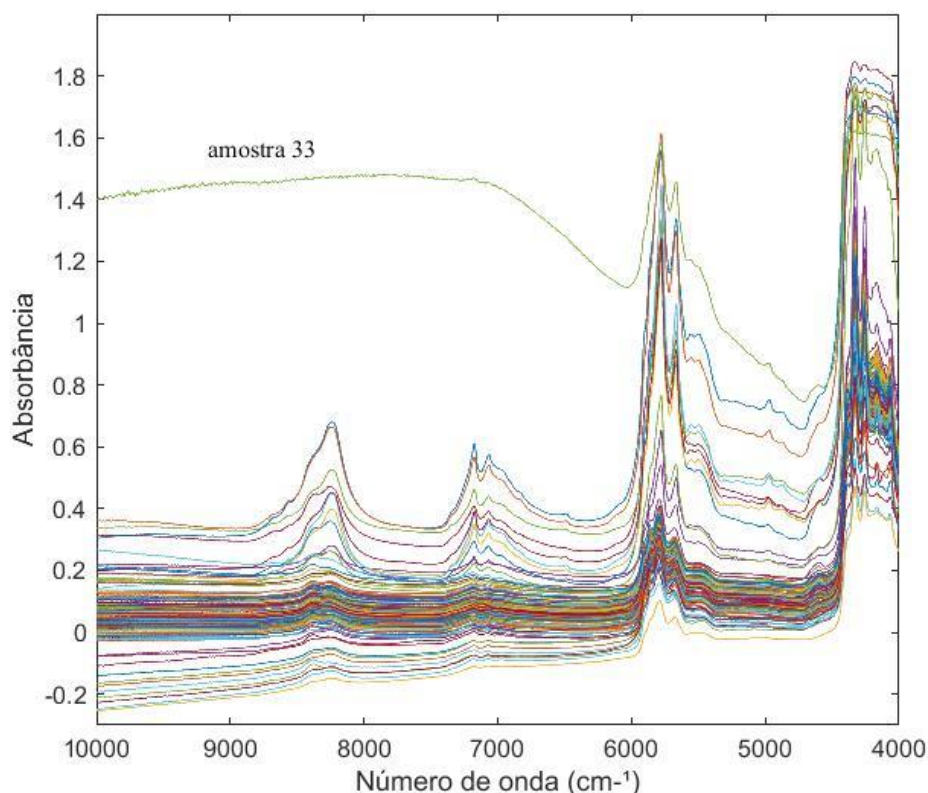


Figura 16. Espectros de infravermelho próximo das 142 amostras de derivados de petróleo do modelo

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Comparando-se os gráficos de scores do modelo PLS com LV igual a 10, com dados centrados na média, Figuras 17 e 18, a amostra “33” encontra-se bem isolada na Figura 17 (esses gráficos foram obtidos em outras etapas da calibração, e inseridos fora da ordem de aquisição com objetivo de ilustrar o deslocamento da “amostra 33” comparando-o com conjunto de calibração). Após a retirada dessa amostra o gráfico de scores se apresentou da seguinte forma, na Figura 18, sendo que o eixo do Scores LV1 teve um ganho de variância explicada das amostras de 2,14. Observa-se também que algumas amostras se encontram mais afastadas do centro do gráfico.

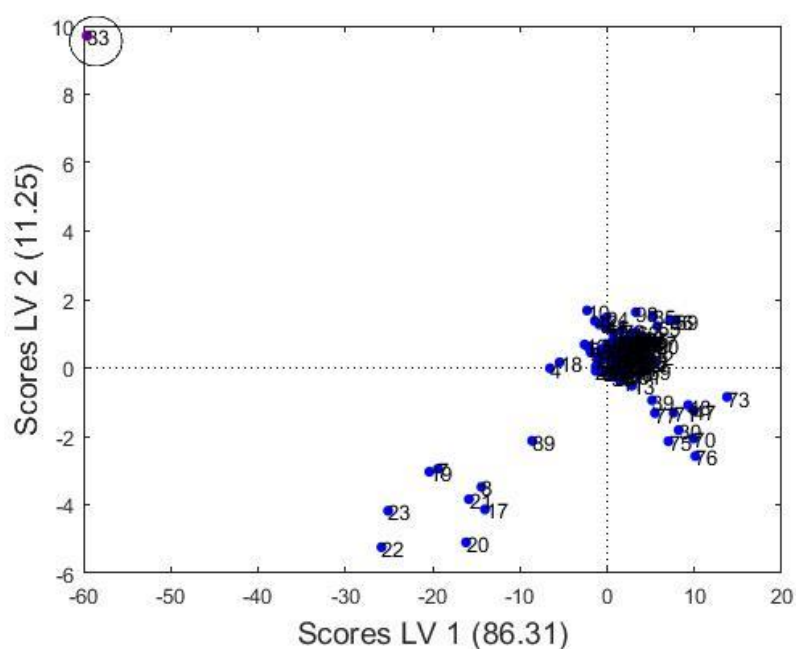


Figura 17. Gráfico de Scores das duas primeiras LVs PLS MIR (dados centrados na média)

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

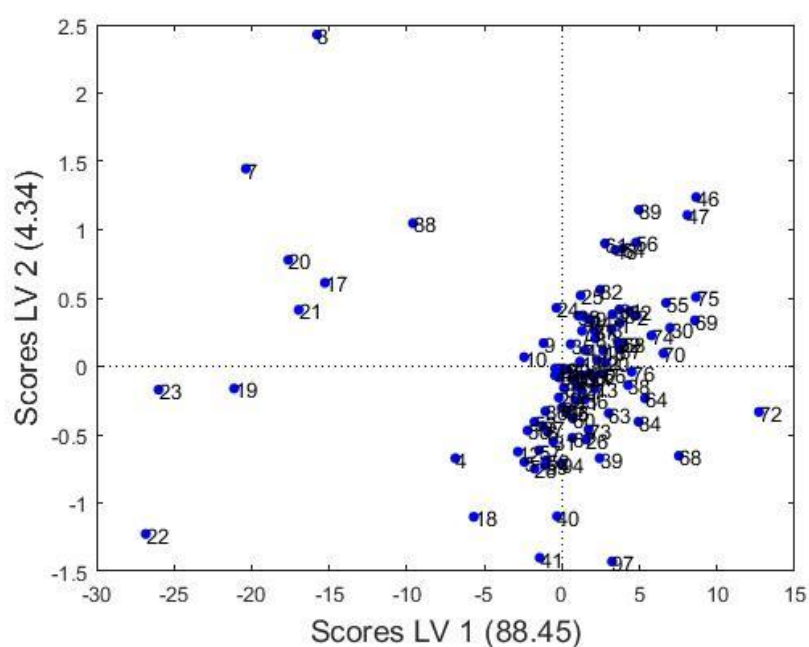


Figura 18. Gráfico de Scores das duas primeiras LVs PLS MIR (dados centrados na média) sem a amostra 33

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A fim de otimizar o modelo PLS, foi realizada a validação interna com o método da validação cruzada utilizando o conjunto de calibração para estimar o número ótimo de variáveis latentes em que ocorre a minimização do RMSECV. Com o melhor LVs calculado, na rotina computacional, não foi possível ajustar o modelo, pois o LV manteve erros sistemáticos e de tendência no modelo, logo, testou-se outros LVs aumentando ligeiramente o erro da exatidão. No entanto, também, não foi possível validar nenhuma dos modelos desenvolvidos com outros LVs.

Na Figura 19, é apresentado o gráfico de correlação entre os valores de referência das densidades API das amostras determinados por método padrão e os valores previstos pelo modelo PLS, com menor RMSECV (2,9298) e número de LV igual a 10.

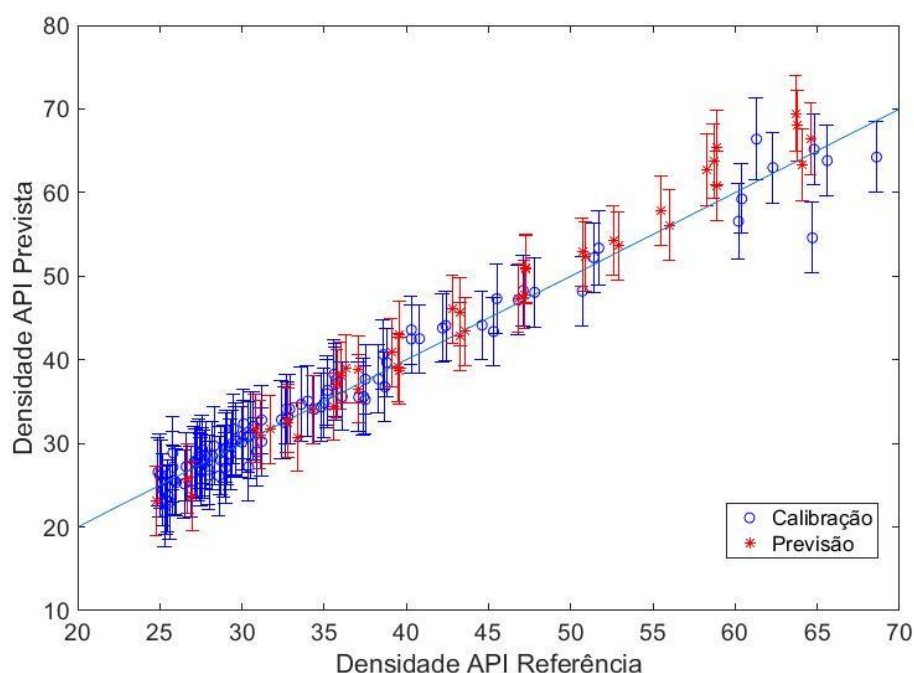


Figura 19. Gráfico de correlação da primeira validação do modelo PLS NIR com 10 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: barra vertical indica intervalo de confiança de 95%

Nele é observado que muitas amostras se encontram dispostas com a barra limite fora do intervalo de confiança de 95% (as amostras 54;55;61 de calibração e 2;12;13;34 de previsão), mesmo quando se diminuiu a exatidão testando outros LVs. Então, buscou-se avaliar a presença de *outliers* (amostras anômalas) analisando a influência

das amostras (*Leverage*) no modelo e seu erro residual, a fim de encontrar aquelas que prejudicam o ajuste do modelo mostrando erros sistemáticos e de tendência na etapa de validação.

Na Figura 20, as amostras 22;8;61;23;5;7;21 (em ordem de maior para menor influências) apresentam *Leverage* acima do limite (0,3061) (linha pontilhada em vermelho) para número de LV igual a 10. Dentre estas, apenas a amostra 61 também está fora do intervalo de confiança, sendo verificado na otimização do modelo a necessidade da sua retirada do conjunto de calibração. Nem sempre uma amostra com *leverage* acima do limite será removida, deve-se avaliar o valor do seu erro residual como no caso da amostra 61, pois as outras amostras com *leverage* acima não foram retiradas do modelo.

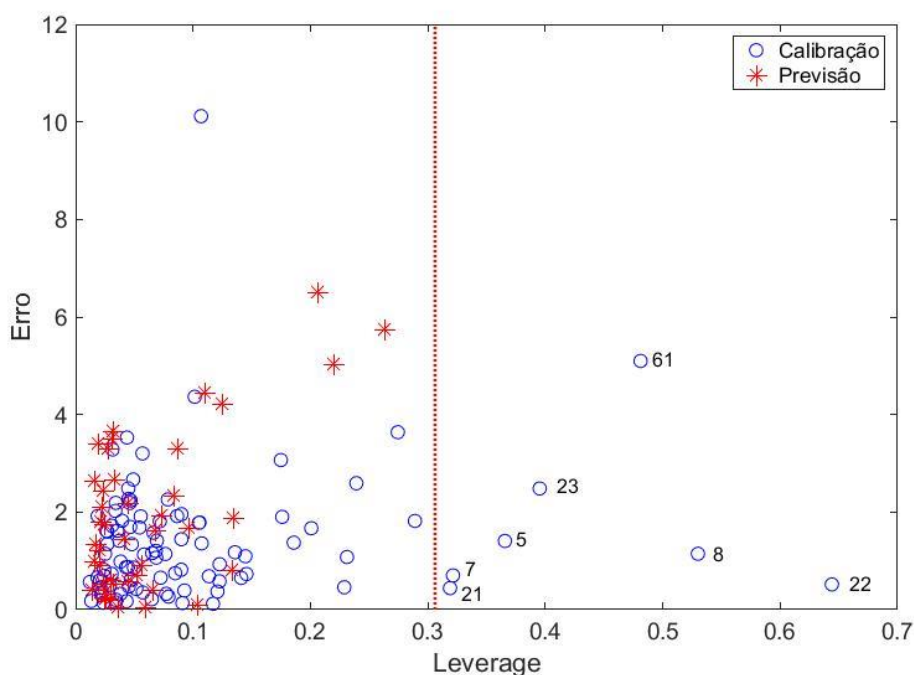


Figura 20. Valor de *Leverage* em relação ao Erro Residual

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: a linha pontilhada vertical representa 3 vezes a média do *leverage* das amostras de calibração.

Tentou-se validar o modelo PLS sem essa amostra, encontrou-se um novo valor de RMSECV igual 2,4966 ($R^2_{cv}=0,9424$) para 10 LVs e um aumento na exatidão do R^2_{cv} de 0,0176.

Fazendo uma análise visual do gráfico da Figura 21, é possível perceber uma boa correlação entre os dados medidos e previstos, visto que o coeficiente de determinação (R^2) para a previsão foi de 0,9507 e para a calibração foi de 0,8789, valores esses dentro do aceitável, de acordo com Rocha (2016) o valor numérico de R^2 deve ser superior a 0,8, pois assume-se que valores inferiores a estes indicam baixa qualidade preditiva do modelo.

Além disso, observa-se na Figura 21 que todas as amostras de previsão se encontram dentro da barra limite do intervalo de confiança de 95% no gráfico de correlação do modelo otimizado PLS NIR com 6 LVs, após a retirada das duas amostras (“33” e “61”), com RMSECV de 2.5. O coeficiente de determinação para o conjunto de previsão ($R_p^2 = 0.9507$) foi maior que para o conjunto de calibração ($R_p^2 = 0,8789$).

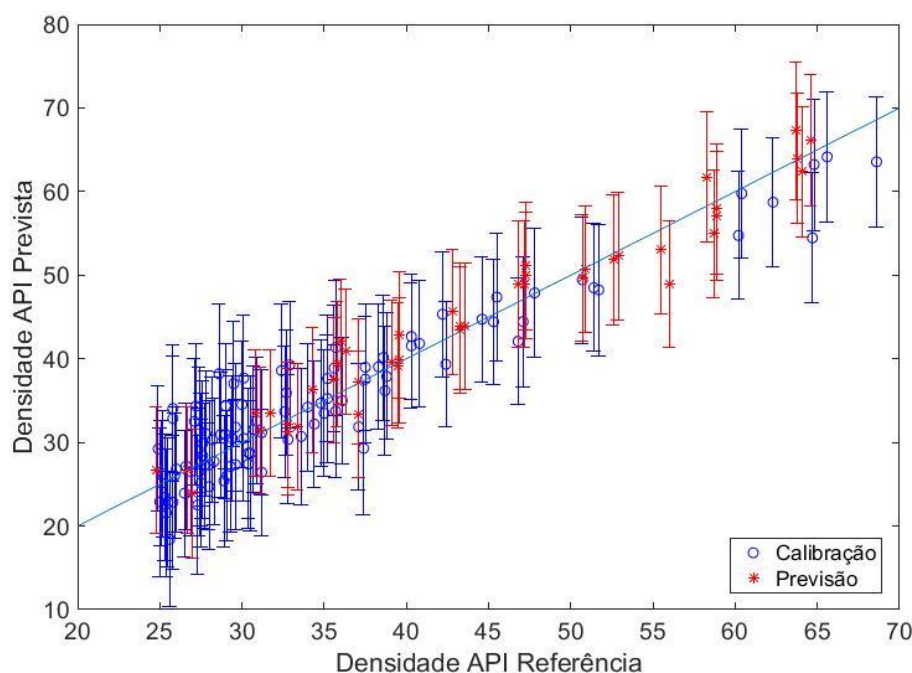


Figura 21. Gráfico de correlação do modelo otimizado PLS NIR com 6 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: barra vertical indica intervalo de confiança de 95%

A avaliação dos resíduos foi realizada por dois testes: teste de bias e teste de permutação não-paramétrico. O primeiro, realizado por meio de um teste t de Student, foi empregado para avaliar a presença de erros sistemáticos no modelo, observou-se

que não há evidência desse tipo de erro para o nível de confiança de 95% tanto para o conjunto de calibração ($t_{cal} = 1,84 * 10^{-14} < t_{tab} = 1,98$), quanto no conjunto de previsão ($t_{cal} = 1,25 < t_{tab} = 2,02$). O segundo foi empregado para avaliar a tendência nos resíduos do modelo. Não há evidências de tendência para o conjunto de previsão pois o p-valor encontrado de 0,27 foi maior que o nível de significância adotado de 0,05; o que permite inferir que os resíduos são distribuídos aleatoriamente em torno de zero. No entanto, foi encontrado erro de tendência para o conjunto de calibração pois o p-valor encontrado de 0,00 foi menor que o nível de significância adotado de 0,05. Embora, na Figura 22, não seja possível observar existência de tendência.

Segundo Filgueiras (2014), é recomendado realizar esse teste de tendência nos resíduos para análise de réplicas autênticas das amostras, então nesse caso, como as amostras do conjunto de calibração são amostras de derivados de 10 diferentes petróleos, não há réplicas, dessa forma, o resultado deste teste com essa tendência no conjunto de calibração não torna o modelo PLS desenvolvido insatisfatório. Os parâmetros calculados deste modelo PLS NIR são mostrados na Tabela 13.

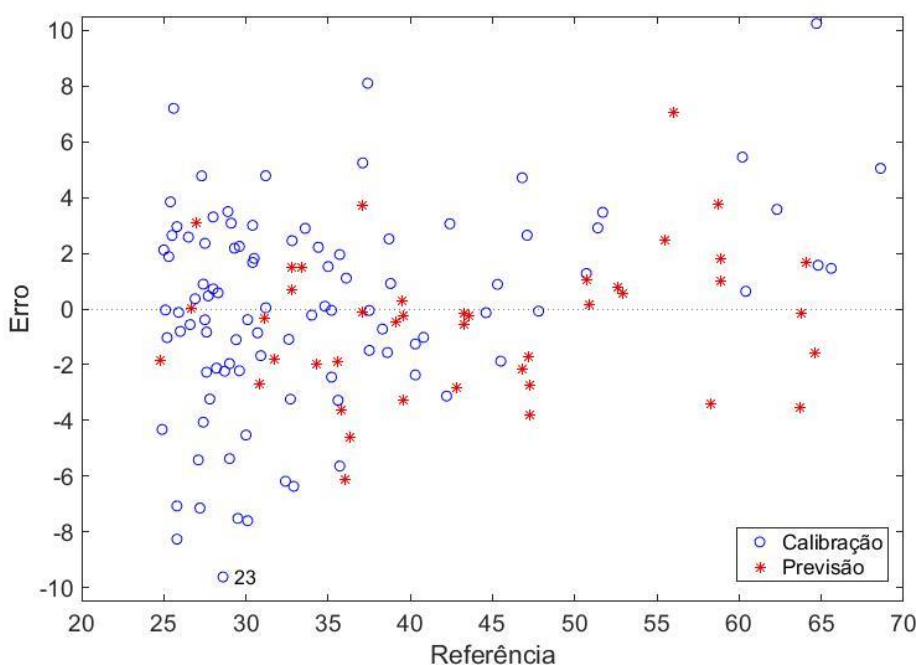


Figura 22. Gráfico da densidade de referência pelo erro residual absoluto das amostras do modelo otimizado PLS NIR com 6 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tabela 13. Resultados dos modelos PLS

IR	NIR	MIR
Parâmetros	Center	Center
LVs	6	8
RMSECV	2,5	2,0
RMSEC	3,8	1,7
RMSEP	5,7%	4,6%
R²_{cv}	0,9424	0,9673
R²_c	0,8789	0,9755
R²_p	0,9507	0,9783
Sensib. Analítica⁻¹	0,3	0,1
Erro Sistemático_c	$t_{cal} = 1,83 \times 10^{-14} < t_{tab} = 1,98$	$t_{cal} = 1,48 \times 10^{-14} < t_{tab} = 1,98$
Erro Sistemático_p	$t_{cal} = 1,25 < t_{tab} = 2,02$	$t_{cal} = 1,60 < t_{tab} = 2,02$
p-value_c	0,00	0,006
p-value_p	0,27	0,11

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.2.2. Modelo PLS com dados dos espectros MIR

O modelo PLS desenvolvido foi formado por 144 amostras, sendo 101 amostras no conjunto de calibração e 43 amostras no conjunto de previsão. Os dados dos espectros dessas amostras foram plotados em um gráfico para realizar uma análise visual antes de iniciar a calibração, conforme mostra a Figura 23. No gráfico de Scores, na Figura 24, é mostrado a distribuição das amostras centradas na média para as duas primeiras LVs.

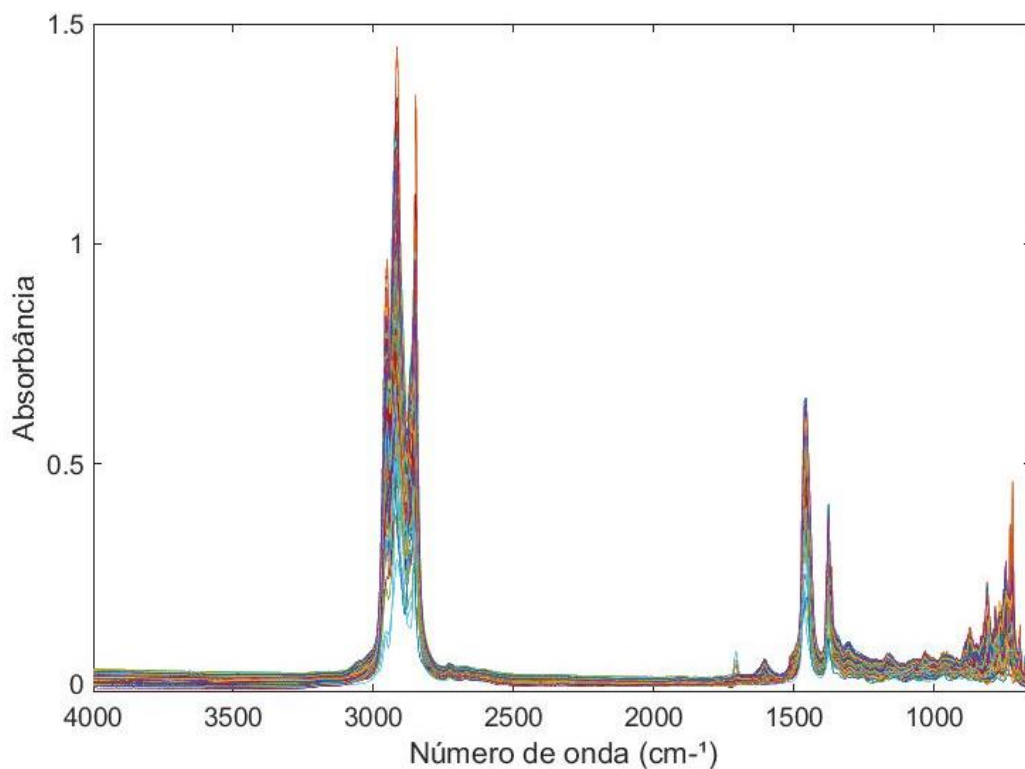


Figura 23. Espectros originais de infravermelho médio das 144 amostras de derivados de petróleo

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

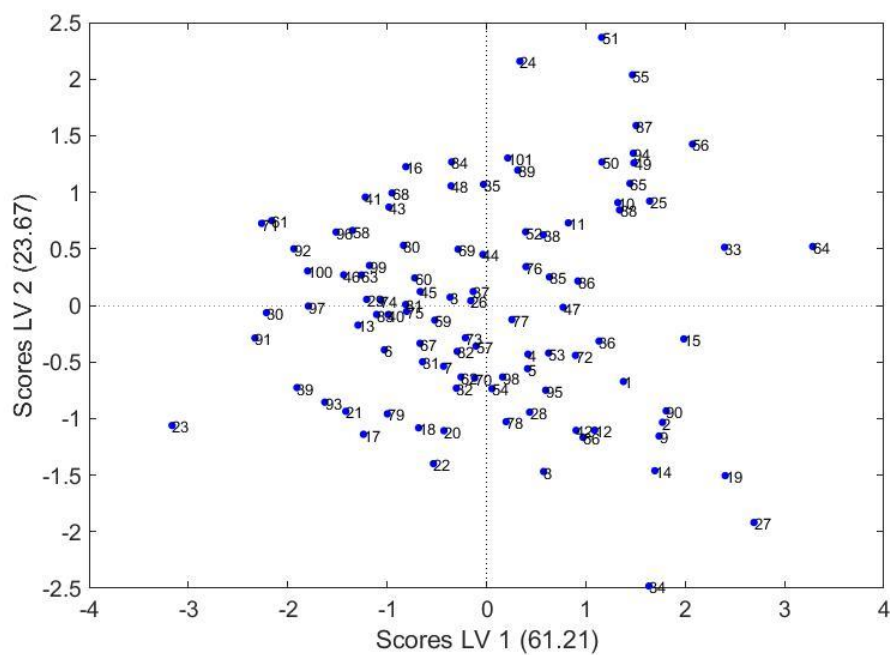


Figure 24. Gráfico de Scores das duas primeiras LVs PLS MIR (dados centrados na média)

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A fim de otimizar o modelo PLS, foi realizada a validação interna com o método da validação cruzada utilizando o conjunto de calibração para estimar o número ótimo de variáveis latentes em que ocorre a minimização do RMSECV.

A partir do melhor LV indicado no cálculo do algoritmo na rotina computacional, tentou-se validar o modelo, contudo os resultados dos testes mostraram haver erros sistemáticos e de tendência no modelo PLS desenvolvido.

Na Figura 25, é apresentado o gráfico de correlação entre os valores de referência das densidades API das amostras determinados por método padrão e os valores previstos pelo modelo PLS, para o número ótimo de 10 LVs calculado pelo algoritmo o qual apresentou o menor RMSECV de 2,45.

Testou-se outros LVs, no entanto, também, não foi possível validar o modelo desenvolvido com outros LVs, pois o modelo continuou a apresentar erros na validação.

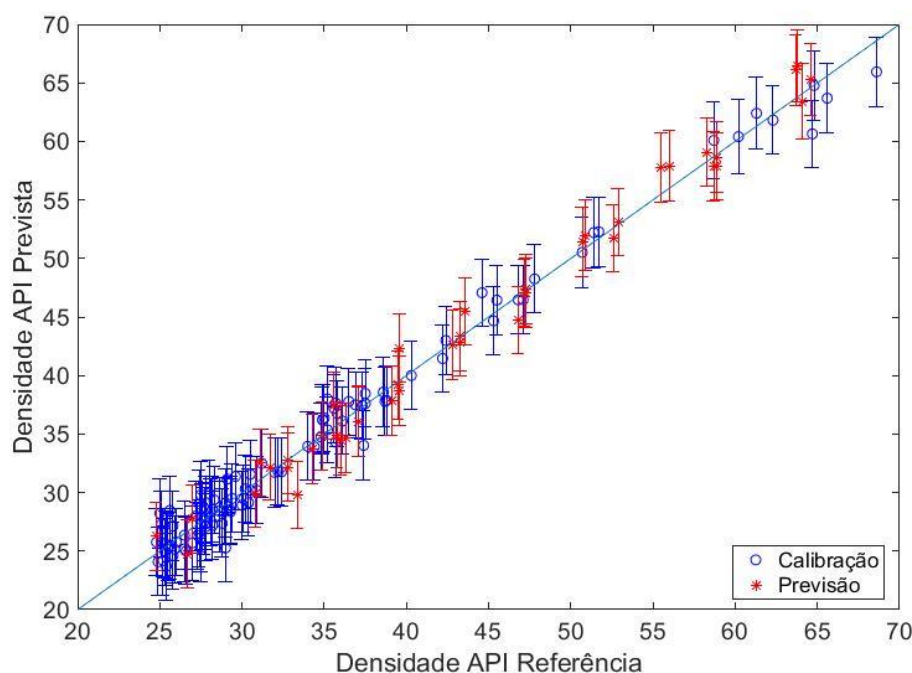


Figura 25. Gráfico de correlação da primeira validação do modelo PLS NIR com 10 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Observou-se que na etapa de validação cruzada com 10 LVs poucas amostras se apresentaram dispostas com a barra fora do limite do intervalo de confiança (as amostras 19; 51 e 142 (41 previsão)). Tentou-se diminuir a exatidão do modelo testando outros LVs com o objetivo de validá-lo eliminando os erros de tendência nas amostras de calibração e previsão, mas não foi possível. Então, buscou-se avaliar a presença de *outliers* analisando a influência e erro residual das amostras no modelo, a fim de encontrar as aquelas que pudessem estar prejudicando o ajuste do modelo.

Na Figura 26, as amostras 65; 34; 135 (34 previsão) e 51 (em ordem de maior para menor influências) apresentam *leverage* acima do limite máximo calculado (0,2970) (linha pontilhada em vermelho) para 10 LVs no modelo. No entanto entre estas amostras, nenhuma encontra-se fora do limite da barra do intervalo de confiança de 95% na Figura 25.

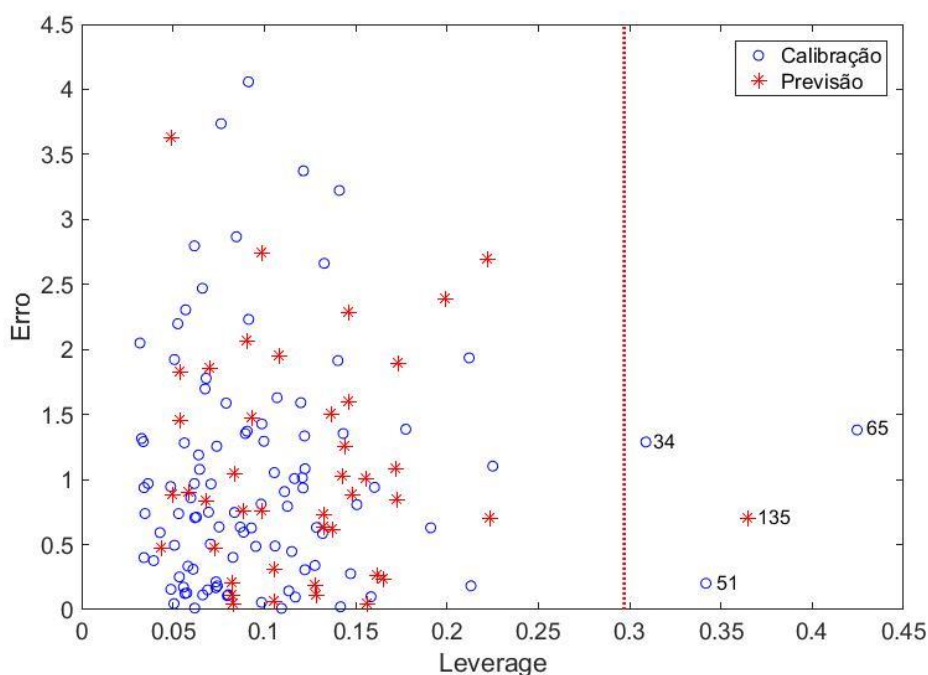


Figure 26. Erro Residual Absoluto em relação ao valor de *Leverage*

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: a linha pontilhada vertical representa 3 vezes a média do *leverage* das amostras de calibração.

Na Figura 27 é destacada essas amostras com leverage acima do limite (0,2970) na cor verde e as amostras que estão fora da barra de limite do intervalo na cor roxa. Buscou-se encontrar *outliers* no modelo para conseguir otimizá-lo. Avaliou-se a retirada das amostras com *leverage* mais alto primeiro, analisando sua influência na otimização do modelo a fim de encontrar aquelas que pudessem estar prejudicando o ajuste do modelo através da análise da presença de erros sistemáticos e de tendência na etapa de validação. Por fim, foram retiradas as amostras 34 e 65 do conjunto de calibração e 23 e 34 do conjunto de previsão.

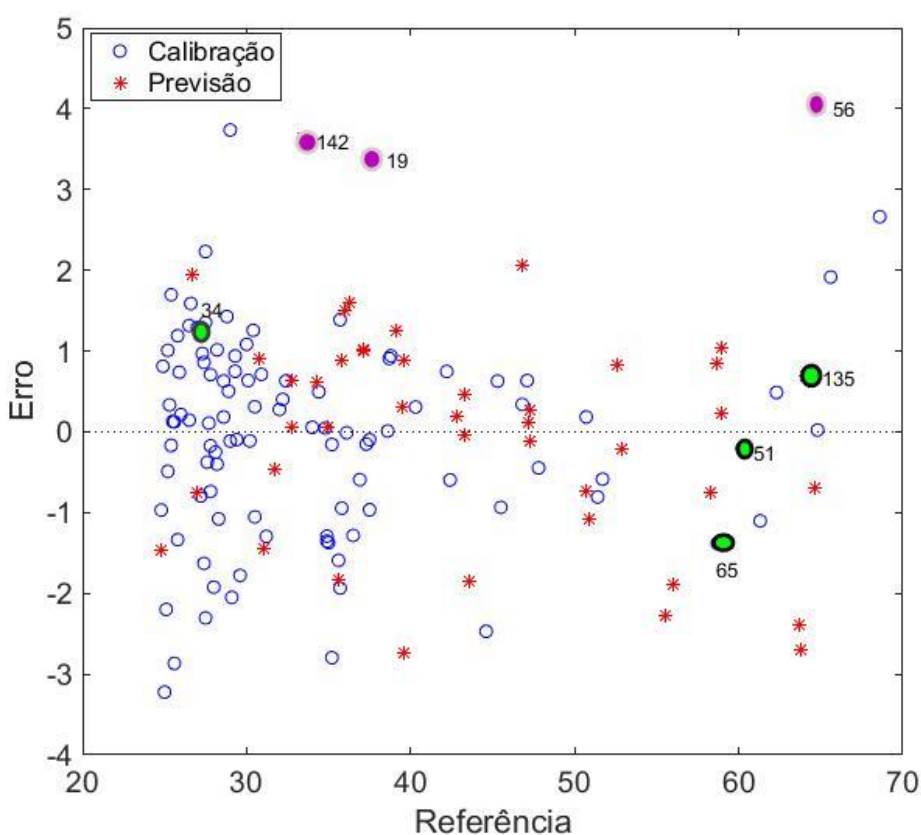


Figura 27. Gráfico da densidade de referência pelo erro residual absoluto das amostras do modelo otimizado PLS MIR com 10 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

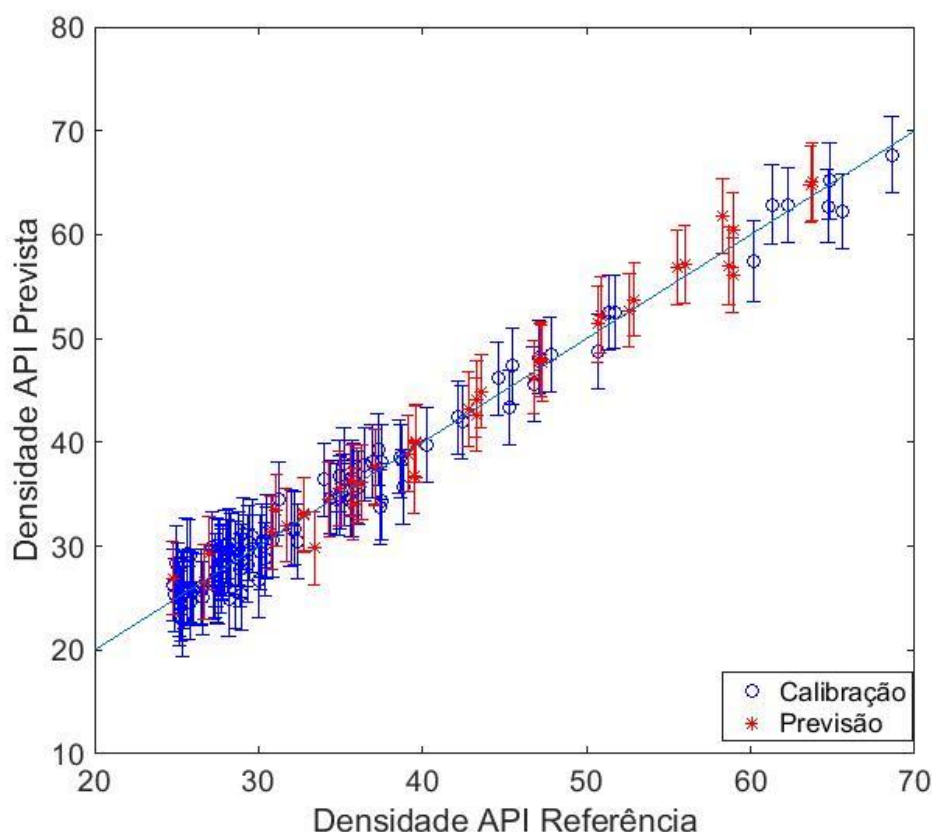


Figura 28. Gráfico de correlação do modelo otimizado PLS MIR com 8 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Nota: barra vertical indica intervalo de confiança de 95%.

Observa-se, na Figura 28, que todas as amostras de previsão se encontram dentro da barra limite do intervalo de confiança de 95% no gráfico de correlação do modelo otimizado PLS MIR com 8 LVs após a retirada dessas 4 amostras, com RMSECV de 2,02. O coeficiente de determinação para o conjunto de previsão ($R_p^2 = 0,9783$) foi ligeiramente maior que para o conjunto de calibração ($R_p^2 = 0,9755$). A avaliação dos resíduos foi realizada por dois testes: teste de bias e teste de permutação não-paramétrico. O primeiro, realizado por meio de um teste t de Student, foi empregado para avaliar a presença de erros sistemáticos no modelo, observou-se que não há evidência desse tipo de erro para o nível de confiança de 95% tanto para o conjunto de calibração ($t_{cal} = 1,47 * 10^{-14} < t_{tab} = 1,98$) tanto no conjunto de previsão ($t_{cal} = 1,61 < t_{tab} = 2,02$). O segundo foi empregado para avaliar a tendência nos resíduos do modelo. Não há evidências de tendência para o conjunto de previsão pois

o p-valor encontrado de 0,11 foi maior que o nível de significância adotado de 0,05. Foi encontrado erro de tendência para o conjunto de calibração pois o p-valor encontrado de 0,006 foi menor que o nível de significância adotado de 0,05. Embora, na Figura 29, não seja possível observar existência de tendência.

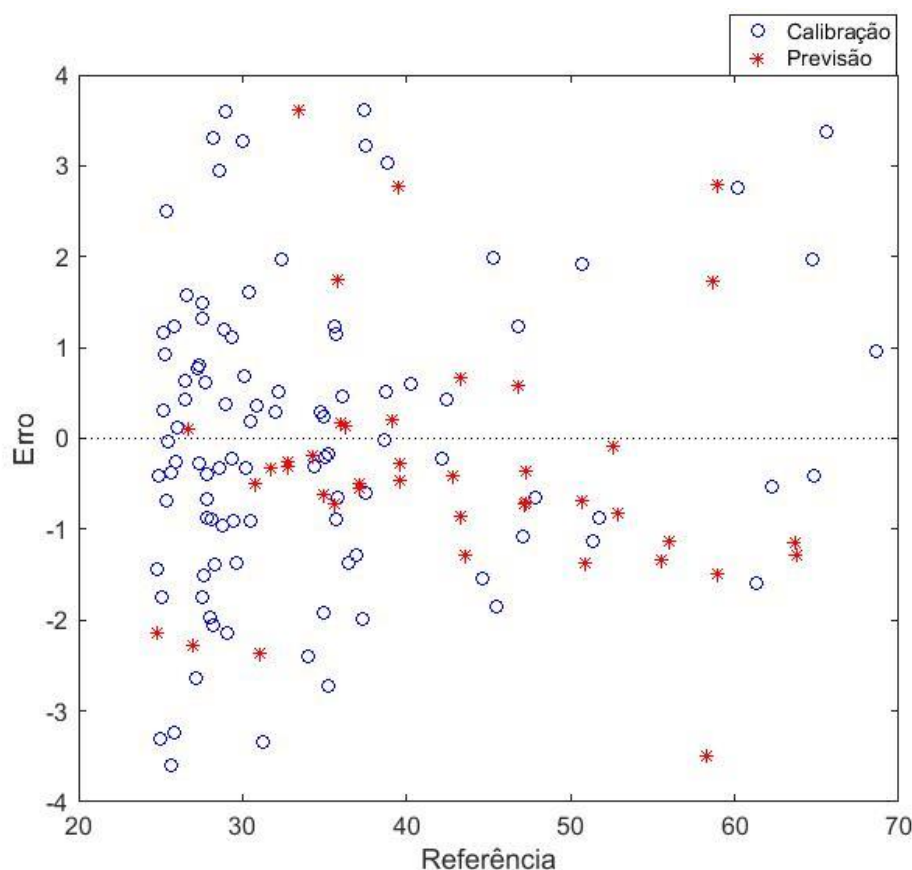


Figura 29. Gráfico da densidade de referência pelo erro residual absoluto das amostras do modelo otimizado PLS MIR com 8 LVs

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Segundo Filgueiras (2014), é recomendado realizar esse teste de tendência nos resíduos para análise de réplicas autênticas das amostras, então nesse caso, como as amostras do conjunto de calibração são amostras de derivados de 10 diferentes petróleos, não há réplicas, dessa forma, infere-se que o resultado deste teste com tendência nos resíduos do conjunto de calibração não torna insatisfatório o modelo PLS desenvolvido. Os parâmetros calculados deste modelo PLS MIR são mostrados na Tabela 13.

4.2.3. Avaliação entre os modelos PLS NIR e MIR

A validação de um modelo de calibração leva em consideração a análise de um conjunto de parâmetros conhecidos como figuras de mérito. Ambos os modelos otimizados desenvolvidos pelas duas técnicas de espectroscopia apresentaram valores dos seus parâmetros de coeficientes de determinação acima de 0,8, sendo assim, modelos considerados com boa capacidade preditiva, então, aceitáveis na indústria do petróleo.

Entre as técnicas, o modelo PLS MIR foi o que apresentou melhores valores para as figuras de mérito analisadas, com RMSEC de 1,7; RMSEP de 4,6%; inverso da sensibilidade analítica de 0,1; sem evidência de erros sistemáticos e sem evidência de tendência para as amostras do conjunto de previsão, enquanto o modelo PLS NIR apresentou maiores valores para as figuras de mérito com RMSEC de 3,8; RMSEP de 5,7%; inverso da sensibilidade analítica de 0,3; sem evidência de erros sistemáticos e sem evidência de tendência para as amostras do conjunto de previsão. Dessa maneira, apesar do modelo PLS NIR ter apresentado 6 LVs para explicar o modelo, número menor que o modelo PLS MIR que apresentou 8 LVs, os valores encontrados nas figuras de mérito do modelo PLS MIR mostraram maior exatidão para prever a densidade API das amostras.

A retirada de amostras, em ambos os modelos, não comprometeu os resultados da análise multivariada de dados, uma vez que os modelos ainda foram desenvolvidos com quantidade de dados mínimos recomendados pela ASTM E 1655, os modelos PLS MIR e PLS NIR otimizados foram validados com um somatório total de 140 amostras (o número mínimo de amostras para um modelo PLS é de seis vezes o número de variáveis latentes mais um $[6(LVs+1)]$). Por exemplo, o modelo PLS MIR foi otimizado com 8 LVs, se esse modelo tivesse sido desenvolvido apenas com as 43 amostras de previsão obtidas das destilações na unidade de destilação manual 1 e tivesse sido otimizado também com 8 LVs, o modelo estaria em desacordo com a norma.

Nesse sentido foi válida a associação de dados de amostras obtidas tanto de unidade manual quanto de unidade automática para estimar a densidade API, evitando-se assim, ter que realizar um número maior de destilações exclusivamente na unidade

manual para conseguir quantidade suficiente de dados para desenvolver os modelos, o que contribui para reduzir gastos com novas destilações em unidade manual, ao mesmo tempo que traz maior confiabilidade aos modelos desenvolvidos, uma vez que se utiliza dados provenientes de unidade certificada.

De modo geral, na indústria do petróleo aceita-se uma variação máxima de 1 unidade na determinação da densidade API para óleos de mesma procedência (Filgueiras, 2014). No artigo de Baird e Oja (2016), é apresentado uma relação com valores máximos e mínimos em unidades de várias propriedades físico-químicas encontradas em artigos que utilizam análise multivariada de dados associada a algum método espectroscópico. Para a densidade API, foram apresentados diferença em unidades de no mínimo (0,24) e de no máximo (0,811) de RMSEP em graus API nos 11 artigos verificados na pesquisa dos autores, ou seja, todos menores que 1 (uma) unidade. Nesse contexto, no trabalho de Abbas e colaboradores (2012), utilizando óleos de 7 regiões geográficas podendo presumir que haja ampla variedade físico-química, encontrou-se RMSEP de 1,66 (4,61%); 0,66 unidades maiores que o recomendado. No trabalho de Filgueiras e colaboradores (2014b) encontrou-se RMSEP de 0,38 (em unidade de grau API), utilizando apenas petróleos da costa brasileira, estando a previsão dentro do recomendado. Nesses trabalhos, utilizaram-se dados de espectros MIR para desenvolver os modelos PLS.

Nesse sentido, o modelo PLS MIR otimizado neste trabalho apresentou RMSEP de 2,0; ou seja, uma 1 unidade a mais de densidade API. Contudo, é importante destacar assim como no trabalho de Abbas e colaboradores (2012) que houve uma variedade na origem dos petróleos, este trabalho foi desenvolvido com uma variedade de amostras de derivados de petróleos, como as amostras não são de petróleo esse critério de 1 (uma) unidade extrapola a interpretação dos dados.

Uma melhor interpretação dos modelos deste trabalho, pode ser feita pela comparação da exatidão dos modelos avaliando o valor de RMSEP%. O modelo PLS MIR apresentou RMSEP 1,1% menor que do modelo PLS NIR, apresentando dessa forma, uma exatidão maior na previsão das amostras.

5. CONCLUSÕES

A partir da metodologia aplicada no trabalho pode-se realizar as destilações nas duas unidades laboratoriais manuais e comparar seus resultados com curvas de PEV de referência dos mesmos petróleos obtidas em unidade automática laboratorial. Verificou-se através do teste de reprodutibilidade que a unidade de destilação manual 1 reproduz satisfatoriamente o perfil das curvas de PEV de referência dos petróleos utilizados na análise. Os resultados do teste de reprodutibilidade para unidade de destilação 2 mostrou a necessidade de substituição de vidrarias. A coluna foi trocada por uma nova, contudo ainda, outros componentes do sistema devem ser substituídos por componentes dimensionados de acordo com as especificações da unidade. A existência desses problemas na unidade de destilação manual 2, além de impossibilitar a aquisição de amostras em conformidade com os procedimentos da ASTM D 2892 para o desenvolvimento da segunda parte do trabalho, também, inviabilizou a implantação do projeto de semiautomação do controle de temperatura das mantas de aquecimento da unidade, visando o futuro desenvolvimento de um sistema de leitura online incorporada a unidade de destilação (in loco) que permita estimar a densidade durante a operação de destilação.

Na segunda parte do trabalho, verificou-se que os modelos desenvolvidos apresentaram resultados com boa capacidade preditiva, com valores próximos ao método de referência, utilizando toda a faixa de cortes de destilados de petróleo da curva de PEV ficando todos os coeficientes de determinação acima de 0,8. No modelo PLS NIR obteve-se R^2_{cv} de 0,9424; R^2_c de 0,8789 e R^2_p de 0,9507. No modelo PLS MIR obteve-se R^2_{cv} de 0,9673; R^2_c de 0,9755 e R^2_p de 0,9783.

Comparando-se as duas técnicas espectroscópicas testadas associadas a calibração multivariada, houve uma melhor performance do modelo PLS MIR, pois embora o modelo otimizado apresente 8 LVs e o modelo PLS NIR 6 LVs, ao realizar análise do conjunto de figuras de mérito, nota-se maior exatidão nos valores do modelo PLS MIR com RMSEP de 4,6%; 1,1% menor que erro de previsão (RMSEP) do modelo PLS NIR.

Não há evidência de erros sistemáticos nos conjuntos de calibração e de previsão para o nível de confiança de 95% tanto para o modelo PLS NIR quanto para o modelo

PLS MIR. Não há evidências de tendência para o conjunto de previsão de ambos os modelos pois o p-valor encontrado nos modelos foi maior que o nível de significância adotado de 0,05. Foi encontrado erro de tendência para o conjunto de calibração nos modelos PLS NIR e PLS MIR, contudo como essas amostras não são réplicas, o resultado deste teste não torna insatisfatório os modelos PLS desenvolvidos.

Conclui-se que a metodologia proposta de associação de amostras resultou em modelos com boa capacidade preditiva, podendo então, esse banco de dados (dados dos espectros e propriedades de amostras de outras destilações) servir de base para o desenvolvimento de um sistema de leitura online incorporada a unidade de destilação manual (in loco) que permita estimar a densidade durante a operação de destilação.

Portanto, é válido testar a potencialidade de estimar outras propriedades com o mesmo espectro, visando futuramente no desenvolvimento do sistema de leitura online poder simultaneamente estimar valores de outras propriedades físico-químicas trazendo mais informações e agilidade na tomada de decisões nas pesquisas e nos processos. Além disso, é importante avaliar a aplicação de outros algoritmos buscando desenvolver modelos com melhores capacidades preditivas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, O.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J. PLS regression on spectroscopy data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*, **v. 98**, p. 5-14, 2012.

ABDEL-AAL, H. K.; AGGOUR, M.; FAHIM, M. A. **Petroleum and gas field processing**. New York: Marcel Dekker, c2003. 364 p.

AL-GHOUTI, M.; AL-DEGS, Y.; MUSTAFA, F. Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, **v. 89**, p.193–201, 2010.

ASTM Method D2892-03a. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM D5236-13. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.

BAIRD, Z. S.; OJA, V. Predicting fuel properties using chemometrics: a review and an extension to temperature dependent physical properties by using infrared spectroscopy to predict density. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **v. 158**, p. 41–47, November 2016.

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard Normal Variate transformation and De-trending of Near-infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl. Spectrosc.*, **v. 43**, n. 5, p. 772-777, 1989.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Quim. Nova*, São Paulo, **v. 29**, n. 6, p. 1401-1406, Dec. 2006.

BEHRENBRUCH, P.; DEDIGAMA, T. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *J. Pet. Sci. Eng.*, **v. 57**, p. 166–180, 2007.

BRASIL. **Portaria nº 206/2000**. DOU de 31/08/2000 (nº 169-E, Seção 1, pág. 56). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:

<<http://www.transparencia.rj.gov.br/sefaz/content/conn/UCMServer/uuid/dDocName%3A3504327>>. Acesso em: 16 ago. 2016.

BRERETON, R. G. **Chemometrics**: Data analysis for the laboratory and chemical plant. England: John Wiley & Sons Ltd, c2003. 489 p.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, **v. 125**, p. 2125–2154, 2000.

CHUNG, H.; KU, M.-S. Comparison of Near – Infrared, Infrared, and Raman Spectroscopy for the analysis of Heavy Petroleum Products. *Appl. Spectrosc.*, **v. 54**, N.2, p. 239 – 245, 2000.

CHUNG, H. Applications of Near-Infrared Spectroscopy in Refineries and Important Issues to Address. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **v. 42**, p.251-285, 2007.

CRAMER, J. A.; MORRIS, R. E.; GIORDANO, B.; ROSE-PEHRSSON, S. L. Partial Least-Squares Predictions of Nonpetroleum-Derived Fuel Content and Resultant Properties When Blended with Petroleum-Derived Fuels. *Energy Fuels*, **v. 23**, p. 894–902, 2009.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Anal. Chim. Acta.*, **v. 391**, Issue 2, p.105-126, 1999.

DUARTE, L. M.; FILGUEIRAS, P. R.; SILVA, S. R. C.; DIAS, J. C. M.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, M. A. L. de. Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by ¹H NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuel*, **v. 181**, p. 660-669, 2016.

FALLA, F. S., LARINI, C., LE ROUX, G. A. C., QUINA, F. H., MORO, L. F. L., NASCIMENTO, C. A. O. Characterization of crude petroleum by NIR. *J. Pet. Sci. Eng.*, **v. 51**, p.127-137, 2006.

FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. Oxford: Elsevier, 2010. 496 p.

FEARN, T.; RICCIOLI, C.; GARRIDO-VARO, A.; GUERRERO-GINEL, J. E. On the geometry of SNV and MSC. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **v. 96**, n. 1, 22–26, 2009.

- FERRÃO, M. F.; VIEIRA, M. de S.; PAZOS, R. E. P.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; MARDER, L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. *Fuel*, **v. 90**, p. 701-706, 2011.
- FERRÉ, J.; FABER, N. M. Net analyte signal calculation for multivariate calibration. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **v. 69**, p.123–136, 2003.
- FERREIRA, A. A.; AQUINO NETO, F. R. A destilação simulada na indústria do petróleo. *Quim. Nova*, São Paulo, **v. 28**, n. 3, p. 478-482, 2005.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Quim. Nova*, São Paulo, **v. 22**, n. 5, p. 724-731, Sept. 1999.
- FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria** - Conceitos, Métodos e Aplicações. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.
- FILGUEIRAS, P. R.; ALVES, J. C. L.; POPPI, R. Quantification of animal fat biodiesel in soybean biodiesel and B20 diesel blends using near infrared spectroscopy and synergy interval support vector regression. *Talanta*, **v. 119**, p. 582–589, 2014.
- FILGUEIRAS, P. R.; ALVES, J. C. L.; SAD, C. M. S.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. J. Evaluation of trends in residuals of multivariate calibration models by permutation test. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **v. 133**, p. 33–41, 2014a.
- FILGUEIRAS, P. R. **Regressão por vetores de suporte aplicado na determinação de propriedades físico-químicas de petróleo e biocombustíveis**. 2014. 140 f. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M.S.; LOUREIRO, A. R.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. J. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, **v. 116**, p. 123-130, 2014b.
- GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Anal. Chim. Acta*, **v. 185**, 1-7, 1986.
- HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P.; SJÖEBLOM, J. Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **v. 44**, p.1349-1357, 2005.

KALIVAS, J. H. Multivariate Calibration, an Overview. *Anal. Lett.*, v. **38**, p.2259-2279, 2005.

KELLY, J. J.; CALLIS, J. B. Non destructive analytical procedure for simultaneous estimation of the major classes of hydrocarbon constituents of finished gasolines. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. **62**, p.1444-1451, 1990.

KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A. B.; GUARDIA, M. de la. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, v. **35**, p.135-149, 2012.

LIMA, T. A. **Uso da microcromatografia gasosa no estudo da evolução do gás CO₂ no processo de destilação laboratorial de petróleo**. 2017. 93.f. Dissertação Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

LOBER, A.; FABER, K.; KOWALSKI, B. R. Net Analyte Signal Calculation in Multivariate Calibration. *Anal. Chem.*, v. **69**, p. 1620-1626, 1997.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Quim. Nova*, v. **27**, n.4, p. 670-673, 2004.

MALACARNE, M. M. **Comparações entre internos de colunas em destilações de Petróleo**. 2008. 69 f. Monografia. Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

MATAR, S.; HATCH, L. F. **Chemistry of Petrochemical Processes**. 2. ed. Gulf Publishing Company, 1994.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 5. ed. Pearson Education Limited, 2000.

OLIVIERI, A. C.; FABER, N. K. M.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R.; KALIVAS, J. H.; MARK, Howard. Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration. *Pure Appl. Chem.*, v. **78** (3), p.633–661, 2006.

PANTOJA, P. A. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino**. 2010. 143f. Tese Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, **v. 14**, n. 2, p.198-219, 2003.

PASQUINI, C.; BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. Original Research Article. *Fuel*, **v.86** (12–13), p.1927-1934, 2007.

Petroleum.co.uk. **API gravity**. c2015. Disponível em: <<http://www.petroleum.co.uk/api>>. Acessado em: 9 out. 2017.

PORTELA, N. A.; OLIVEIRA, E. C. S.; NETO, A. C.; RODRIGUES, R. R. T.; SILVA, S. R. C.; CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P. R. Quantification of biodiesel in petroleum diesel by ¹H NMR: Evaluation of univariate and multivariate approaches. *Fuel*, **v. 168**, p.12-18, 2016.

RIAZI, M.-R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. ASTM manual series: MNL50. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. 407 p.

RINNAN, Å.; BERG, F. V. D.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **v. 28**, n. 10, p. 1201-1222, 2009.

RINNAN, Å.; NØRGAARD, L.; BERG, F. V. D.; THYGESEN, J.; Bro, R.; ENGELSEN, S. B. In: SUN, Da-Wen. **Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control**. New York: Academic Press, 2008, 448 p.

ROCHA, J. T. C.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; DIAS, J. C. M.; PINTO, U. B.; MARQUES, M. de L. S. P.; OLIVEIRA, B. P.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, M. A. L. Sulfur Determination in Brazilian Petroleum Fractions by Mid-infrared and Near-infrared Spectroscopy and Partial Least Squares Associated with Variable Selection Methods. *Energy Fuels*, **v. 30**, p. 698–705, 2015.

RODRÍGUEZ, L. C.; CAMPAÑA, A. M. G.; LINARES, C. J.; CEBA, M. R. Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. *Anal. Lett.*, **v. 26**, p.1243–1258, 1993.

SANTOS, R. N. F.; GALVÃO, R. K. H.; ARAUJO, M. C. U.; SILVA, E. C. Improvement of prediction ability of PLS models employing the wavelet packet transform: A case study concerning FT-IR determination of gasoline parameters. *Talanta*, **v. 71**, p.1136– 1143, 2007.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.*, **v. 36**, n. 8, p.1627-1639, 1964.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of organic compounds**. 7. ed. State University of New York : Wiley, 2005. 512 p.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Study of the Behavior Changes in Physical-Chemistry Properties of Diesel/Biodiesel (B2) Mixtures with Residual Oil and Its Quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (PLS/ATR-FTIR). *Energy Fuels*, **v. 23**, p. 4143–4148, 2009.

SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. *Quim. Nova*, São Paulo, **v. 36**, n.7, p.1057-1065, 2013.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. *Quim. Nova*, São Paulo, **v. 35**, n.1, p. 223-229, 2012.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Interscience, 2002. 454 p.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4. ed. New York: Taylor and Francis Group, LLC, 2006.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Quim. Nova*, **v. 32**, p. 1278-1287, 2009.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, **v. 18**, n. 2, p. 259-266, 2007a.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a partial least-squares regression

multivariate calibration model. A case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, **v. 55**, n. 21, p.8331-8338, 2007b.

VIEIRA, L. V.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P.R.; CARENEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil). *Microchem. J.*, **v. 124**, p. 26-30, 2015.

VISWANATHAN, B. **Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications**. Elsevier, 2017. 408 p.

ZHANG, Z. –M.; CHENA, S.; LIANG, Y. –Z. Baseline Correction using adaptative iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst*, **v. 135**, p. 1138-1146, 2010.

WAUQUIER, J.-P. **Petroleum refining: Crude Oil. Petroleum Products. Process Flowsheets v.1**. Paris: Éditions Techip, 1995.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component Analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **v. 2**. P. 37-52. 1987.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, v. 58, p. 109–130, 2001.